MAR 15 1929

d 179 Heft 1—3

Zeitschrift
für
norganische und allgemeine Chemie

Gegründet von Gerhard Krüss

Unter Mitwirkung von

W. Biltz-Hannover, Niels Bjerrum-Kopenhagen, J. N. Brönsted-Kopenhagen, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, Franz Fischer-Mülheim-Ruhr, F. A. Gooch-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. Haber-Berlin-Dahlem, G. von Hevesy-Freiburg i. B., K. A. Hofmann-Berlin-Charlottenburg, O. Hönigschmid-München, F. M. Jaeger-Groningen, F. Kehrmann-Lausanne, A. Klemenc-Wien, R. Kremann-Graz, N. S. Kurnakow-Leningrad, W. Manchot-München, F. Mylius-Berlin-Charlottenburg, W. Nernst-Berlin, Fr. Paneth-Berlin, P. Pfeiffer-Bonn, W. Prandtl-München, E. H. Riesenfeld-Berlin, A. Rosenheim-Berlin, O. Ruff-Breslau, R. Schenck-Münster i. W., A. Sieverts-Jena, A. Stock-Karlsruhe i. B., A. Thiel-Marburg (Lahn), M. Trautz-Heidelberg, C. Tubandt-Halle, H. v. Wartenberg-Danzig-Langfuhr, R. F. Weinland-Würzburg, L. Wöhler-Darmstadt, R. Zsigmondy-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Frankfurt a. M.

IPZIG — VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 19. Februar 1929

Adresse für Manuskriptsendungen ist auf S. 3 des Umschlags angegeben

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt

Seite

MAX TRAUTZ und MARTIN GÜRSCHING: Die Abweichungen von DALTON's Teildruckgesetz und ihre chemische Deutung. 6. Mitteilung. (6. Dezember 1928.) 1

C. KRÖGER: Über die Einwirkungsgrenze der Mg-Cd-Legierungen und deren Spannungskonzentrationslinie. Mit 17 Figuren im Text. (17. November 1928.) 27

GUSTAV F. HÜTTIG und HARRY GARSIDE: Zur Kenntnis des Systems Eisenoxyd-Wasser. Mit 8 Figuren und einem Debyeogramm im Text. (17. November 1928.) 49

KARL FREDENHAGEN und JOHANNES DAHMLOS: Dichte, innere Reibung, Dielektrizitätskonstante, Lösungsvermögen und dissoziierende Kraft des Cyanwasserstoffs. Mit einer Figur im Text. (26. November 1928.) 77

ERNST JENCKEL: Über die Verfärbung dünner Silberjodidschichten im Licht. Mit einer Figur im Text. (17. November 1928.) 89

RICHARD LORENZ und GEORG SCHULZ: Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. Nr. 16. Über Verschiebungen der Gleichgewichte durch Zusätze und ihre vorläufige Berechnung nach den Formeln des neuen Massenwirkungsgesetzes. (12. November 1928.) . 97

WALTHER GERLACH: Über die spektralanalytische Untersuchung der Auflösung von Metallegierungen und die TAMMANN'schen Resistenzgrenzen. VI. Mitteilung. (15. Dezember 1928.) 111

ERICH MÜLLER und RUDOLF BENNEWITZ: Die potentiometrische Bestimmung von Gold und Platin mit Stannochlorid. Mit 9 Figuren im Text. (15. Dezember 1928) 113

G. TAMMANN und VITUS JESSEN: Über die Diffusionskoeffizienten von Gasen in Wasser und ihre Temperaturabhängigkeit. Mit 2 Figuren im Text. (7. Januar 1929.) 125

L. ANASTASIADIS: Aluminium und seine Mischkristallbildung mit Si. Mit 7 Figuren im Text. (16. Juli 1928.) 145

JOHANNES PROBST: Über die Gewinnung von Unterphosphorsäure durch Einwirkung von Hypochlorit auf roten Phosphor. (29. November 1928.) 155

OTTO RUFF und JOSEPH FISCHER: Iridiumfluoride. Mit 3 Figuren im Text. (19. Dezember 1928.) 161

G. TAMMANN: Über die Schmelzkurven einiger Salzhydrate. Mit 4 Figuren im Text. (7. Januar 1929.) 186

ERNST WEITZ: Über die indirekte Analyse einer chemisch einheitlichen Phase in einem aus zwei Phasen bestehenden System. Experimentell bearbeitet von HELLMUTH STAMM. Mit 7 Figuren im Text. (8. Januar 1929.) 193

W. HERZ: Molrefraktion und Molekelanzahl. (9. Januar 1929.) 211

A. MAGNUS und R. KIEFFER: Über die Adsorption von Kohlendioxyd und Ammoniak an Kieselsäuregel. Mit 4 Figuren im Text. (20. Dezember 1928.) 215

KARL GLEU und ERNST ROELL: Die Einwirkung von Ozon auf Alkaliazid. Persalpetrige Säure I. Mit 4 Figuren im Text. (24. Dezember 1928.) 233

P. A. THIESSEN und E. TRIEBEL: Kernzahlen bei der Kristallisation aus Gelen. Mit 6 Figuren im Text. (12. Januar 1929.) 267

W. HERZ: Entropie und Verdampfungswärme. (9. Januar 1929.) . . . 277

FRITZ EBERT: Ein einfaches Verfahren zur Abkürzung der Belichtungszeiten bei photographischen Aufnahmen, speziell bei Röntgenaufnahmen. (27. Dezember 1928.) 279

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

W. KÖSTER: Über den Einfluß fein verteilter Ausscheidungen auf die Koerzitivkraft. (12. Januar 1929.)

F. EBERT und H. HARTMANN: Die Kristallstruktur des Strontiums und Bariums. (15. Januar 1929.)

F. KRAUSS, H. QUERENGÄSSER und P. WEYER: Zur Kenntnis der Chrom(III)-sulfate: Über die Doppelsulfate und ihre Komponenten. (15. Januar 1929.)

(*Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags.*)

Zeitschrift
für
anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von Gerhard Krüss

Unter Mitwirkung von

W. Biltz-Hannover, Niels Bjerrum-Kopenhagen, J. N. Brönsted-Kopenhagen, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, Franz Fischer-Mülheim-Ruhr, F. A. Gooch-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. Haber-Berlin-Dahlem, G. von Hevesy-Freiburg i. B., K. A. Hofmann-Berlin-Charlottenburg, O. Höniqschmid-München, F. M. Jaeger-Groningen, F. Kehrmann-Lausanne, A. Klemenc-Wien, R. Kremann-Graz, N. S. Kurnakow-Leningrad, W. Manchot-München, F. Mylius-Berlin-Charlottenburg, W. Nernst-Berlin, Fr. Paneth-Berlin, P. Pfeiffer-Bonn, W. Prandtl-München, E. H. Riesenfeld-Berlin, A. Rosenheim-Berlin, O. Ruff-Breslau, R. Schenck-Münster i. W., A. Sieverts-Jena, A. Stock-Karlsruhe i. B., A. Thiel-Marburg (Lahn), M. Trautz-Heidelberg, C. Tubandt-Halle, H. v. Wartenberg-Danzig-Langfuhr, R. F. Weinland-Würzburg, L. Wöhler-Darmstadt, R. Zsigmondy-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
In Göttingen — In Frankfurt a. M.

Hundertneunundsiebzigster Band

Mit 91 Figuren im Text

1 9 2 9

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1—3.

Ausgegeben am 19. Februar 1929.

Seite

MAX TRAUTZ und MARTIN GÜRSCHING: Die Abweichungen von DALTON's Teildruckgesetz und ihre chemische Deutung. 6. Mitteilung. (6. Dezember 1928.) 1

C. KRÖGER: Über die Einwirkungsgrenze der Mg-Cd-Legierungen und deren Spannungskonzentrationslinie. Mit 17 Figuren im Text. (17. November 1928.) 27

GUSTAV F. HÜTTIG und HARRY GARSIDE: Zur Kenntnis des Systems Eisenoxyd–Wasser. Mit 8 Figuren und einem Debyeogramm im Text. (17. November 1928.) 49

KARL FREDENHAGEN und JOHANNES DAHMLOS: Dichte, innere Reibung, Dielektrizitätskonstante, Lösungsvermögen und dissoziierende Kraft des Cyanwasserstoffs. Mit einer Figur im Text. (26. November 1928.) 77

ERNST JENCKEL: Über die Verfärbung dünner Silberjodidschichten im Licht. Mit einer Figur im Text. (17. November 1928.) 89

RICHARD LORENZ und GEORG SCHULZ: Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. Nr. 16. Über Verschiebungen der Gleichgewichte durch Zusätze und ihre vorläufige Berechnung nach den Formeln des neuen Massenwirkungsgesetzes. (12. November 1928.) . 97

WALTHER GERLACH: Über die spektralanalytische Untersuchung der Auflösung von Metallegierungen und die TAMMANN'schen Resistenzgrenzen. VI. Mitteilung. (15. Dezember 1928.) 111

ERICH MÜLLER und RUDOLF BENNEWITZ: Die potentiometrische Bestimmung von Gold und Platin mit Stannochlorid. Mit 9 Figuren im Text. (15. Dezember 1928.) 113

G. TAMMANN und VITUS JESSEN: Über die Diffusionskoeffizienten von Gasen in Wasser und ihre Temperaturabhängigkeit. Mit 2 Figuren im Text. (7. Januar 1929.) 125

L. ANASTASIADIS: Aluminium und seine Mischkristallbildung mit Si. Mit 7 Figuren im Text. (16. Juli 1928.) 145

JOHANNES PROBST: Über die Gewinnung von Unterphosphorsäure durch Einwirkung von Hypochlorit auf roten Phosphor. (29. November 1928.) 155

OTTO RUFF und JOSEPH FISCHER: Iridiumfluoride. Mit 3 Figuren im Text. (19. Dezember 1928.) 161

G. TAMMANN: Über die Schmelzkurven einiger Salzhydrate. Mit 4 Figuren im Text. (7. Januar 1929.) 186

ERNST WEITZ: Über die indirekte Analyse einer chemisch einheitlichen Phase in einem aus zwei Phasen bestehenden System. Experimentell bearbeitet von HELLMUTH STAMM. Mit 7 Figuren im Text. (8. Januar 1929.) 193

W. HERZ: Molrefraktion und Molekelanzahl. (9. Januar 1929.) 211

A. MAGNUS und R. KIEFFER: Über die Adsorption von Kohlendioxyd und Ammoniak an Kieselsäuregel. Mit 4 Figuren im Text. (20. Dezember 1928.) 215

KARL GLEU und ERNST ROELL: Die Einwirkung von Ozon auf Alkaliazid. Persalpetrige Säure I. Mit 4 Figuren im Text. (24. Dezember 1928.) 233

P. A. THIESSEN und E. TRIEBEL: Kernzahlen bei der Kristallisation aus Gelen. Mit 6 Figuren im Text. (12. Januar 1929.) 267

W. HERZ: Entropie und Verdampfungswärme. (9. Januar 1929.) . . . 277

FRITZ EBERT: Ein einfaches Verfahren zur Abkürzung der Belichtungszeiten bei photographischen Aufnahmen, speziell bei Röntgenaufnahmen. (27. Dezember 1928.) 279

M. F. M.

Heft 4.

Ausgegeben am 23. März 1929.

Seite

RICHARD LORENZ und ROBERT WINZER: Das Zustandsdiagramm Calcium–Natrium. Mit 5 Figuren im Text. (16. Januar 1929.) 281

R. FRICKE: Über das kristallinische Tonerdehydrat v. Bonsdorff's. II. (11. Januar 1929.) 287

RICHARD LORENZ: Über die Berechnung der VAN DER WAALS'schen a-Konstanten aus den DÜHRING'schen spezifischen Faktoren gemäß der VAN LAAR'schen Formel der Dampfspannungskurve. (20. Januar 1929.) 293

W. KÖSTER: Über den Einfluß fein verteilter Ausscheidungen auf die Koerzitivkraft. Mit 7 Figuren im Text. (21. Januar 1929.) 297

E. WIBERG: Zur Konstitution der Borwasserstoffe. (Erwiderung auf die Kritik von ERICH MÜLLER.) (15. Januar 1929.) 309

GERHART JANDER und HERMANN FABER: Über die Gewinnung hochwertiger Rubidiumpräparate aus Carnalliten. (4. Januar 1929.) . . 321

WALDEMAR M. FISCHER und ARVID SCHMIDT: Die Bestimmung und Trennung der salpetrigen Säure nach der Esterifizierungsmethode. Mit einer Figur im Text. (15. Januar 1929.) 332

RICHARD LORENZ und GEORG SCHULZ: Der Verteilungssatz III. Anwendung des VAN LAAR'schen Verteilungssatzes auf ein kondensiertes System aus geschmolzenen Metallen. (Nach Versuchen von F. ERBE.) (11. Januar 1929.) 339

G. JANTSCH und K. ABRESCH. Zur Kenntnis der Sulfitosalze. (11. Januar 1929.) 345

F. KRAUSS und H. UMBACH: Zur Kenntnis der Cyanverbindungen der Platinmetalle V. Über die Cyanide und Rhodanide des Rhodiums. Mit einer Figur im Text. (15. Januar 1929.) 357

A. und H. BENRATH: Über das heterogene Gleichgewicht bei 97° in Systemen, die neben Wasser und Natriumsulfat Sulfate von Vitriolbildnern enthalten. (23. November 1928.) 369

ALFONS KLEMENC und LUDWIG KLIMA: Zur Kenntnis der Salpetersäure. IV. Das besondere Verhalten des Systems HNO_3–HNO_2 bei der Oxydation. Die Aktivierung der Salpetersäure. (28. Januar 1929.) . 379

F. KRAUSS, H. QUERENGÄSSER und P. WEYER: Über die Doppelsulfate und ihre Komponenten. III. Zur Kenntnis der Chrom(III)-sulfate. Mit 3 Figuren im Text. (15. Januar 1929.) 413

FRITZ EBERT und HELLMUTH HARTMANN: Die Kristallstruktur des Strontiums und Bariums. (15. Januar 1929.) 418

Die Abweichungen von Dalton's Teildruckgesetz und ihre chemische Deutung.

Von Max Trautz und Martin Gürsching.

(6. Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut in Heidelberg.)

I. Allgemeiner Teil.

A. Zur Dimerentheorie der Gasgemische.

Man kann die spezifischen Eigenschaften einer Mischung als Funktion des Mischungsverhältnisses entweder 1. der Ausgangsstoffe oder 2. der in der Mischung angenommenen Komponenten angeben.

Bei 1. genügen die physikalischen Konstanten reiner Stoffe zur Berechnung derselben Größen für die Mischung.

Bei 2. hat man an „Mischgrößen" mindestens eine Wärmetönung nötig, falls man dabei die chemische Dynamik anwenden muß. Oder man bedient sich einer anderen, physikalischen Theorie, die ebenfalls grundsätzlich „Mischgrößen" einführt (z. B. Diffusionskonstante; oder die formalen a_{12}, b_{12} aus der van der Waals'schen Theorie).

Für die Praxis, d. h. für die Voraussagung der Mischungseigenschaften ist die erste Methode an sich wegen ihrer Einfachheit vorzuziehen, während die zweite mit dem Begriff gemischter „angenommener Komponenten" arbeitende Methodik nur da wirklich nützt, wo die Zahl dieser Komponenten klein ist. Sonst wird sie formal.

Die chemische Dynamik dient z. B. mit Nutzen zur Erklärung von (oft nur kleinen) Abweichungen mancher Eigenschaften gemeinhin als chemisch homogen betrachteter Stoffe von den einfachen Gesetzen, so für die vom Gasgesetz $pv = nRT$. Man stellte sich nichtideale Gase längst als Gemische von Polymeren vor; schon van der Waals, der dies Quasiassoziation nannte, leitete daraus eine Zustandsgleichung ab [s. a. K. Drucker 4) und J. Duclaux 5)]. Auch kinetisch kommt man notwendig, sobald die Stoßdauer nicht mehr vernachlässigbar klein ist, auf die Vorstellung von Stoß- oder „Zustandspolymeren".

Die Darstellung der Abweichungen von $pv = nRT$ durch Assoziationsvorgänge genügt bei geringen Dichten, wo das inkom-

pressible Volumen noch nicht merklich ist. Hier kommt man im allgemeinen mit Annahme von Dimerisationen aus. Ist hier der Assoziationsgrad noch klein, so bleibt die Konzentration der Monomeren in erster Näherung konstant, was die Rechnung weiter vereinfacht.

a) **Assoziationsgrad klein.**

1. **Einstoffsystem.** Für Dimerisation berechnet Herr DUCLAUX (l. c) den Binnendruck zu $\frac{K_c R T}{v^2}$.

In $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$ stellt nämlich $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)$ den Druck dar, den ein Mol Gas im Volumen v bei T ausüben würde, wenn es ideal (nach der Polymeren-Auffassung monomer) wäre. Sind außer Monomeren noch Dimere mit dem Teildruck $p_{I_2} = K_p \cdot p_I^2$ (K_p = Assoziationskonstante) vorhanden, so erhöhte sich bei ihrem vollständigen Zerfall (v = const.) der Gesamtdruck um Δp = dem ursprünglichen Dimeren-Teildruck. Man erhält also mit $p_I \approx \frac{R T}{v}$ und $K_p = \frac{K_c}{R T}$

$$\left(p + \frac{K_c R T}{v^2}\right) v = R T, \quad \text{also} \quad a = K_c R T \text{ (DUCLAUX)}. \tag{1}$$

2. **Binäres Gemisch.** Das Gemisch aus x Mol Gas I und $(1 - x)$ Mol Gas II enthalte die Dimeren I_2, II_2, I–II mit den Teildrucken

$$p_{I_2} = K_{p_I} \cdot \left(\frac{R T}{v}\right)^2 x^2; \qquad p_{II_2} = K_{p_{II}} \cdot \left(\frac{R T}{v}\right)^2 (1 - x)^2;$$

$$p_{I-II} = K_{p_{I-II}} \cdot \left(\frac{R T}{v}\right)^2 x(1 - x) \cdot$$

Der Binnendruck wird

$$\Delta_p = \frac{K_{c_I} \cdot R T \cdot x^2 + K_{c_{II}} \cdot R T \cdot (1 - x)^2 + K_{c_{I-II}} \cdot R T x \cdot (1 - x)}{v^2}. \tag{2}$$

Dem entspricht nach VAN DER WAALS

$$\frac{A}{v^2} = \frac{a_1 x^2 + a_2 (1 - x)^2 + 2 a_{12} x (1 - x)}{v^2}. \tag{3}$$

b) **Assoziationsgrad beliebig groß.**

1. **Einstoffsystem.** Teildrucke und Gesamtdruck sind:

$$p_I = p \frac{1 - \alpha}{1 - \alpha/2}; \quad p_{I_2} = K_p p^2 \left(\frac{1 - \alpha}{1 - \alpha/2}\right)^2; \quad p = (1 - \alpha/2) \frac{R T}{v};$$

Also wird die Zustandsgleichung:

$$\left[p + \frac{K_c R T}{v^2}(1-\alpha)^2\right] \cdot v = R T = \left[p + \frac{R T}{v}\,\frac{\alpha}{2}\right] \cdot v, \qquad (4)$$

worin α sich aus $K_c = \dfrac{\alpha/2}{(1-\alpha)^2}\, v$ ergibt. Der Zähler $K_c RT(1-\alpha)^2 = a$ wird also bei größerer Assoziation (höherem Druck) schon bei Dimerisationen merklich volumenabhängig [vgl. auch VAN LAAR 6)], sinkt mit fallendem v und wirkt wie sonst b wirkt.

Bei vollständiger Dimerisation (lim $\alpha = 1$) wird der „Binnendruck" gleich dem äußeren Druck; man hat dann ausgehend von 1 Mol Monomerem

$$(p_a + p_b)v = R T = 2 \cdot p_a \cdot v,$$

worin also p_b der Druck, der hinzukäme, wenn alles Dimere gespalten wäre.

2. Binäres Gemisch. Seien α_I, α_{II} die Assoziationsgrade der Komponenten im Gemisch aus x Mol I und $(1-x)$ Mol II, wenn keine Reaktion I–II stattfände. Nach der Reaktion seien n_{I-II} Mole I–II vorhanden, dann sind die Dimerenteildrucke

$$p_{I_2} = K_{p_I}\, p^2 \cdot \left[\frac{(x - n_{I-II})(1-\alpha_I)}{\Sigma(n)}\right]^2$$

$$p_{II_2} = K_{p_{II}}\, p^2 \cdot \left[\frac{(1 - x - n_{I-II})(1-\alpha_{II})}{\Sigma(n)}\right]^2$$

$$p_{I-II} = K_{p_{I-II}} p^2 \cdot \frac{(x - n_{I-II})(1 - x - n_{I-II})(1-\alpha_I)\cdot(1-\alpha_{II})}{(\Sigma(n))^2}$$

und es ergibt sich:

$$\Delta p = \frac{\begin{array}{l} K_{c_I} RT[(x-n_{I-II})(1-\alpha_I)]^2 + K_{c_{II}} RT[(1-x-n_{I-II})(1-\alpha_{II})]^2 \\ + K_{cI-II}\, R T \cdot [(x - n_{I-II})(1 - x - n_{I-II})(1-\alpha_I)(1-\alpha_{II})] \end{array}}{v^2} \qquad (5)$$

Damit lassen sich die Abweichungen binärer Gasgemische von DALTON's Teildruckgesetz allgemein darstellen. Man berechnet dazu die Gleichgewichtskonstanten der Dimerisationsreaktionen $2I = I_2$, $2II = II_2$ aus den Dichten der reinen Ausgangsstoffe; die Konstante der Assoziationsreaktion $I + II = I$–II ist aus den Druckänderungen abzuleiten.

B. Vergleich der van Laar'schen und Berthelot'schen Ansätze mit denen der Dimerentheorie.

a) Die Temperaturfunktion des „Binnendrucks" ist durch die der Dimerisationskonstanten gegeben. Ihre Berechnung

setzt die Kenntnis der Wärmetönung und des Temperaturverlaufs der Molarwärmen aller beteiligten Molekelarten voraus.

Nach Herrn VAN LAAR's 6) empirisch bewährten Ausdrücken ist

$$a_T = a_k e^{\alpha\left(\frac{1}{R\,T} - \frac{1}{R\,T_k}\right)}.$$

Diese Temperaturfunktion ist 3) formal gleich der der Gleichgewichtskonstanten. Aus den oben entwickelten Ausdrücken ergibt sich anderseits mit $a_T = K_T \cdot R\,T$ bei Integration von T_k ab,

$$a_T = K_k \cdot R\,T \cdot e^{Q_0\left(\frac{1}{R\,T} - \frac{1}{R\,T_k}\right) + \int_{T_k}^{T} \frac{\Sigma(n)\int_0^T C_v\,dT}{R\,T^2}\,dT},$$

wo T_k die kritische Temperatur. Setzt man die Differenz der (konstant angenommenen) Molarwärmen mit $-\frac{2}{2}R$ an, so folgt

$$a_T = \underbrace{K_k \cdot R\,T_k}_{a_k} \cdot e^{Q_0\left(\frac{1}{R\,T} - \frac{1}{R\,T_k}\right)}.$$

Mit $Q_0 = \alpha$ wird dieser Ausdruck mit dem VAN LAAR'schen identisch. Die hierbei zugrunde gelegte Voraussetzung

$$\Sigma(n)\int_0^T C_v\,dT = -\frac{2}{2}R\,T \quad \text{oder} \quad C_{v_{I_2}} = 2C_{v_I} - R$$

ist dem Ungefährbetrage nach wohl sachgemäß und kann offenbar als Ungefährregel für solche Dimerisationen benützt werden. Der genaue Betrag R ist aber natürlich willkürlich und sowohl die Wahl von α wie die Annahmen über b stecken in ihm. Die VAN LAAR-schen a-Werte geben mit der von ihm ebenfalls temperaturabhängig angenommenen Größe b die Zustandseigenschaften der Gase zwar sehr befriedigend wieder; man erhält aber immerhin, wenn man aus $a/R\,T = K_T$ die Wärmetönung Q_0 berechnet, nicht ganz konstante Beträge. In Wirklichkeit ist eben die Temperaturfunktion verwickelter. Die Wärmetönungen selbst sind dabei kaum größer als die durch die unsicheren Molarwärmeglieder bedingte Korrektion. Zum Vergleich der bei verschiedenen Stoffen auftretenden Wärmetönungen ist man daher auf Q_T-Werte angewiesen, wie sie durch Integration mit VAN'T HOFF'scher Näherung über kleine Temperaturintervalle in gleicher Temperaturlage erhalten werden.

b) Die BERTHELOT'sche Wurzelbeziehung. Drückt man in Gleichung (2) und Gleichung (3) die einander entsprechenden „Misch-

größen" $K_{c_{I-II}}$ und a_{12} durch die Konstanten der Ausgangsstoffe aus, so wird

$$K_{c_{I-II}} = \frac{(I\text{–}II)}{(I)\cdot(II)} = 2\cdot\frac{(I\text{–}II)}{2\cdot\sqrt{(I_2)\cdot(II_2)}}\sqrt{K_{c_I}K_{c_{II}}}$$

$$K_{c_{I-II}}\cdot RT = 2F\sqrt{a_1\cdot a_2}, \quad \text{wenn} \quad F = \frac{(I\text{–}II)}{2\cdot\sqrt{(I_2)(II_2)}} \tag{6}$$

und da nach BERTHELOT 7)

$$a_{12} = \sqrt{a_1\cdot a_2},$$

so folgt

$$F\cdot\sqrt{a_1 a_2} = \sqrt{a_1 a_2}$$

nur, wenn $F = 1$; dies kann jedoch nicht allgemein zutreffen, denn es ist

$$F = \frac{1}{2}\cdot\sqrt{K'},$$

wenn K' die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$2I\text{–}II = I_2 + II_2 + q'$$

ist. Der Faktor F wird also im allgemeinen temperaturabhängig, während BERTHELOT's Wurzelbeziehung (notwendige, nicht hinreichende Bedingung) Unabhängigkeit fordert, nämlich

$$q' = 0.$$

Dann folgt aber aus den Reaktionsgleichungen

$$\begin{gathered} 2I = I_2 + q_1 \\ 2II = II_2 + q_2 \\ I + II = I\text{–}II + q_{12} \\ \underline{2I\text{–}II = I_2 + II_2 + q'} \end{gathered}$$

$$q_{12} = \frac{q_1 + q_2 - q'}{2} = \frac{q_1 + q_2}{2}.$$

Die Additionswärme muß also dann gleich dem arithmetischen Mittel der Monomerisationswärmen der dimeren Ausgangsstoffe sein (Beispiel etwa $H_2 + J_2 = 2HJ$ „+ O"). Hieraus erhellt die Art der Mittelung in BERTHELOT's Formel. Wie weit sie zur Darstellung der Zustandseigenschaften binärer Gasgemische ausreicht, kann durch Beobachtung der beim Vermischen zweier Gase auftretenden Druckänderungen experimentell geprüft werden. Derartige Versuche wurden jüngst von Herrn EMERT 1) mit mehreren anorganischen Gaspaaren ausgeführt. Die beobachteten Druckeffekte konnten mit den VAN DER WAALS- VAN LAAR-BERTHELOT'schen Ausdrücken nur auf etwa 0,1 mm Hg genau berechnet

werden. Schon hier ist also die Übereinstimmung mit der auf 0,01 mm Hg genauen Beobachtung nicht vollkommen.

Es erhebt sich zuletzt die Frage, ob auch die Druckänderungen von Gemischen, worin sich — im Einklang mit chemischen Erwartungen — Additionsreaktionen *I–II* sehr merklich vollziehen, durch jene Gleichungen darzustellen sind.

II. Neue Messungen.

A. Gegenstand der Messungen.

Zur Messung kamen Gaspaare mit einer ungesättigten Komponente, ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder Äther:

a) Gemische mit Dimethyläther. Seit der klassischen Untersuchung Friedel's 8) über die Gemische von $(CH_3)_2O$ mit HCl, wobei Dampfdrucke und Druckvolumeneigenschaften beobachtet wurden, ist die Fähigkeit des „Methyloxyds" andere Stoffe durch sein Sauerstoffatom koordinativ zu binden, Gegenstand von Arbeiten gewesen. Wegscheider 9) hat später aus den Messungen Friedel's Gleichgewichtskonstante und Wärmetönung der Reaktion

$$(CH_3)_2O + HCl = (CH_3)_2O \cdot HCl$$

berechnet. E. Briner 10) untersuchte die Dampfdrucke flüssiger Gemische von $(CH_3)_2O$ mit SO_2, CO_2, C_2H_4, NO bei erhöhtem Druck und fand nur beim SO_2 ein ausgeprägtes Minimum im P-x-Diagramm. Hieraus schloß er auf Bildung von $(CH_3)_2O \cdot SO_2$. Unter Atmosphärendruck bei Zimmertemperatur konnte er es in der Gasphase nicht sicher nachweisen. Baumé 13) nahm die Liquiduskurven von $(CH_3)_2O$-Gemischen mit mehreren organischen und anorganischen Körpern auf. Mit SO_2 bildete sich $(CH_3)_2O \cdot SO_2$ mit dem Schmelzpunkt ca. $-90°$ C. Das Gemisch $(CH_3)_2O \cdot CH_3Cl$ schmilzt anscheinend, wie man aus der Zeichnung (l. c.) entnehmen könnte, bei etwa $-125°$ inkongruent. Beim Gemisch mit CO_2 (l. c.) hat der vom reinen CO_2 zum Eutektikum führende Ast etwa bei $x = 0{,}5$ seine stärkste Krümmung, was vielleicht entsprechend zu deuten ist. Nach diesen Befunden ist auch in der homogenen Gasphase bei Zimmertemperatur noch chemische Reaktion mindestens bei dem zuerst angeführten Gemisch anzunehmen, die durch genauere Messungen nachweisbar sein muß.

b) Bei $C_2H_4 + H_2$ tritt keine merkliche Äthanbildung ein; die Gase wirken ohne Katalysator bei Zimmertemperatur auch in tagelangen Versuchszeiten nicht aufeinander ein.

B. Meßmethode.

a) **Zur Messung der Druckeffekte** diente Herrn EMERT's Apparatur 1,2), worin gleiche Volumina der Komponenten unter konstantem Gesamtvolumen gemischt werden. Die Druckänderung wird mit einem Differentialverfahren gemessen. Weiteres über Prinzip und Einzelheiten der Meßtechnik ist der genannten Arbeit zu entnehmen. Hier werden nur die Abänderungen gegen dort aufgeführt.

b) **Apparatives.**

1. **Temperaturverteilung.** Ein zweiter Turbinenrührer kam in den Thermostaten. Beide Rührer liefen verschieden rasch.

2. **Die Drucklibelle**, ganz aus Glas, saß unabhängig von der übrigen Apparatur erschütterungsfrei auf eigenem Stativ. Das ist notwendig, da die beim Versuch stattfindende Verlagerung von fast 3 kg Hg Verziehung der Apparatur und damit Veränderung der Libellenlage (Nullage) während des Meßaktes bewirken kann. Die Libelle selbst war mit Marineleim auf ihrer Unterlage festgekittet und diese wieder durch verstellbare Verschraubung mit dem Stativ verbunden.

Änderungen der Libellenlage in längeren Zeiträumen (Fließen des Marineleims) wurden durch wiederholte Eichungen kontrolliert und durch Heben oder Senken der Libellenunterlage ausgeglichen. Die Skala ward durch eine enger geteilte ersetzt.

3. **Die Manometerflüssigkeit** Xylol erforderte bei den Gemischen von $(CH_3)_2O$ wegen seiner großen Löslichkeit im Xylol folgende besondere Maßnahmen:

4. **Luftkissen.** Die von der Mischungskugel zur Drucklibelle führende Glasfeder wurde nicht wie sonst mit Gemisch, sondern mit trockener Luft gefüllt. Sie war durch einen zweiten kleinen Hahn gegen die Mischungskugel abgeschlossen und wurde nur während der Ablesungen geöffnet. Bei Versuchen mit anderem als Atmosphärendruck wurde die Luft in der Feder unabhängig von der Hauptapparatur auf diesen Druck gebracht und gegen die große künstliche Atmosphäre entspannt. Vor jedem Versuch ist Durchspülung der Feder mit trockener Luft unerläßlich. So wird Diffusion des Äthers ins Meßinstrument verhindert, und nur so erhält man einwandfreie Resultate.

5. **Bürette.** An der künstlichen Atmosphäre wurde eine zweite in $^1/_{10}$ cm³ geteilte Bürette von 25 cm³ angebracht und hierdurch der Meßbereich so erweitert, daß noch Druckänderungen bis zu etwa 18 mm Hg kompensiert werden konnten.

6. **Volumina.** Das Volumen der künstlichen Atmosphäre betrug bei den Versuchen mit $C_2H_4 + H_2$ 1389 cm³ (einschließlich der Verbindung zur Drucklibelle), bei allen anderen 1390 cm³. Die Volumina der beiden Mischungspipetten wurden durch Auswägen mit Hg zu 104,37 bzw. 104,40 cm³ bestimmt. Das schädliche Volumen wurde jeweils volumetrisch gemessen. Die hierdurch bedingte Korrektion der abgelesenen Druckänderungen machte rund 2% an ihnen aus.

C. Fehlerquellen und Meßgenauigkeit.

a) Größte Fehler der Anordnung. Nur die durch die Temperaturinhomogenität bedingte Ungenauigkeit ist bei den Emert'schen Beobachtungen erheblich und von allen Fehlern (Unreinheit der Gase, Wasserhaut, Absorption im Hahnfett usw.) weitaus am einflußreichsten. Zur Kontrolle der Methode wurden erneut bei Zimmertemperatur die Druckänderungen am Gemisch $H_2 + O_2$ mit der verbesserten Apparatur gemessen, wobei der Thermostat auf Trägheit arbeitete. Allenfalls benützte Heizung mußte mindestens 15 Minuten vor dem Versuch abgestellt werden, so daß jede Inhomogenität auch an den Wänden des Thermostaten ausgeglichen war. Dann ergaben sich folgende Zahlen:

Tabelle 1.

Thermostattemperatur 15,2°. Anfangsdruck 762,1 mm Hg.

Versuch Nr.	1	4	5	6	7	8	10
Druckänderung +	0,132	0,134	0,129	0,132	0,129	0,133	0,132

Mittel: + 0,132 mm Hg.

Die Werte liegen also maximal nur $^5/_{1000}$ mm Hg auseinander. Diese Genauigkeit ist jedoch nur in der Nähe der Zimmertemperatur erreichbar.

Die Messungen wurden, nachdem inzwischen die Apparatur zu anderen Mischversuchen benutzt worden war, 5 Wochen später mit weniger sorgfältigem Ausschluß von Temperaturinhomogenitäten wiederholt. Die drei beobachteten Werte differierten dann maximal um 0,013 mm Hg, ergaben jedoch dasselbe Mittel wie früher. Herr Emert fand in zwei Versuchen + 0,14 und + 0,145 mm. Seine Werte konnten 0,015 mm Hg auseinander liegen, so daß seine und unsere Werte noch übereinstimmen.

b) Fehlerquellen bei einzelnen Gemischen.

1. Bei den Versuchen mit $(CH_3)_2O$ gibt seine Löslichkeit in der Manometerflüssigkeit (Xylol) Anlaß zu Fehlern. Mit den (s. o. S. 7) erwähnten Maßnahmen blieb der Druckänderungseffekt bei den Gemischen mit CO_2 und CH_3Cl zeitlich konstant.

2. Beim Gemisch des Äthers mit SO_2 war auch so keine Konstanz erreichbar, vielmehr sank der Druck im Mischgefäß stets, der Zeit proportional. Dies rührt wohl von sekundärer Reaktion zwischen den Komponenten und vielleicht dem Apparatquecksilber her. Bei längerem Stehen des Gemisches über Hg bildete sich eine Spur weißlichen Belages auf der Hg-Oberfläche im Einklang damit, daß Briner und Cardoso (l. c.) mit der Zeit wachsende Kontraktion und Abscheidung weißer, von ihnen für Schwefel gehaltener Verunreinigung wahrnahmen.

Da bei unseren Versuchen die Vermischung selbst etwa 2 Minuten dauerte, die erste Ablesung jedoch vorsichtshalber (wegen Druckausgleichs in den Capillaren der Apparatur) erst 2,5—3,5 Minuten nach Beginn der Vermischung vorgenommen wurde, so ward aus dem Zeitverlauf der Kontraktion, der mit einer Ausnahme (Versuchsfehler) stets linear war, auf die Zeit 2 Minuten nach Beginn der Vermischung rückextrapoliert. Die hierdurch bedingte Korrektion ist klein und betrug höchstens $2\,^0/_{00}$ der Druckänderung. Nach jedem Versuch wurde das Gemisch, um weitere Verunreinigung der Apparatur bei Nichtgebrauch zu vermeiden, entfernt und durch Luft ersetzt.

3. Beim Gemisch mit SO_2 wurde das Volumen der künstlichen Atmosphäre an der 25 cm^3-Bürette abgelesen; einem maximalen Ablesefehler von $^2/_{100}$ cm^3 entspricht ein maximaler Fehler am Kompensationsdruck von $^1/_{100}$ mm Hg.

c) Fehlergrenze. Trotzdem, wie die Kontrollversuche am Gemisch $H_2 + O_2$ zeigen, die Methode an sich noch größere Genauigkeit gestattet, begnügten wir uns mit einer Fehlergrenze von $^1/_{100}$ mm Hg. Beim Gemisch $(CH_3)_2O + SO_2$ konnte sie nicht eingehalten werden. Die prozentuale Genauigkeit ist hier trotzdem immer noch viel größer als bei den Gemischen mit kleinem Effekt.

d) Kontrollversuche. Die Fehlerfreiheit der Anordnung wurde stets durch Nullversuche überwacht. Hierbei ward meist Luft mit Luft gemischt.

Zur Kontrolle der Versuche mit $(CH_3)_2O + CO_2$ bei 38° diente $(CH_3)_2O$ selbst zum Blindversuch, da allenfalls Auflösung des Äthers im Hahnfett zu befürchten war. Der Erfolg des Versuchs bewies jedoch, daß dies nicht in merklichem Maße eintritt.

D. Reindarstellung der benützten Gase.

1. C_2H_4 wurde durch Auftropfen einer etwa 15%igen alkoholischen Lösung von $C_2H_4Br_2$ auf reines Zn bei 40° gewonnen, die Luft aus dem Entwicklungskolben durch mehrmalige Abkühlung und Evakuierung entfernt. Das Gas ward, über $CaCl_2$ von Alkohol befreit, nach Entfernung aller übrigen Verunreinigungen durch Tiefkühlung (− 80°) über aktiver Kieselsäure im Hg-Gasbehälter unter Überdruck aufbewahrt.

2. H_2 wurde elektrolytisch aus bestleitender reiner Kalilauge erhalten, über Pd-Asbest bei 300° vom O_2 befreit und durch $CaCl_2$ getrocknet.

3. $(CH_3)_2O$ (Siedep. − 23°). Nach Erlenmeyer 14) wurden 1,3 Teile fraktionierter, aldehydfreier CH_3OH mit 2 Teilen konz. H_2SO_4 am Rückflußkühler erhitzt, wobei schon bei 90° C_2H_4 langsam entsteht. Es wurde in verblasener Apparatur über festem NaOH von SO_2 und CO_2 befreit, nach Passieren einer mit CaO gefüllten Röhre über reinem P_2O_5 (s. u.) getrocknet, durch CO_2-Toluolgemisch kondensiert, und unter vermindertem Druck 8mal fraktioniert. Das dann unter konstantem Druck übergehende Produkt wurde in Kältemischung verflüssigt zur Verwendung aufbewahrt. Vorlauf und Nachlauf dieser 8. Fraktion ergaben mit CO_2 gemischt denselben Druckeffekt. (Aufbewahrung in H_2SO_4Lösung wurde wegen möglicher Verunreinigung vermieden.)

4. CH_3Cl (E. Merck's wissenschaftliche Reagenzien) wurde noch einmal fraktioniert.

5. SO_2 und CO_2 erhielt man aus Bisulfit bzw. Bicarbonat und entlüfteter H_2SO_4 in dem von Herrn Emert angegebenen Entwickler.

6. Luft (für Nullversuche, Füllung der Glasfeder und zur Trocknung der Apparatur) wurde aus dem benachbarten Garten entnommen und über P_2O_5 getrocknet.

Außer C_2H_4 und H_2 wurden alle Gase über P_2O_5 (E. de Haen) getrocknet. Dieses löste sich farblos in H_2O und zeigte keine reduzierenden Eigenschaften. Stundenlanges Überleiten von $(CH_3)_2O$ bräunte kaum. Es ist daher dem $CaCl_2$, wo angängig, vorzuziehen.

Alles Hg war gereinigt und frisch destilliert. Nach den Versuchen mit Gemisch $(CH_3)_2O + SO_2$ wurde die gesamte Anordnung gründlich gereinigt.

E. Versuchsergebnisse.

In den folgenden Tabellen sind bereits die durch das schädliche Volumen bedingten Korrektionen (vgl. Emert l. c. II, 3c) und bei den Gemischen $(CH_3)_2O + SO_2$ die Korrektion nach IIC, b2 angebracht.

Tabelle 2.

Gemisch $C_2H_4 + H_2$.
Temperaturabhängigkeit

Anfangsdruck	Thermost.-Temp. in °C	Druckänderung	Anfangsdruck	Thermost.-Temp. in °C	Druckänderung
751,2	18,8	+0,995	751,2	18,8	+0,994
751,2	18,8	0,992	751,2	18,7	0,998
751,2	18,8	0,998	737,3	10,6	1,073
751,2	18,8	0,990	737,7	10,7	1,055

Tabelle 3.

Gemisch $C_2H_4 + H_2$.
Druckabhängigkeit

Anfangsdruck	Thermost.-Temp. in °C	Druckänderung in mm Hg
751,2	18,8	+0,994
736,1	18,7	0,978
707,2	18,8	0,949

Tabelle 4.

Gemisch $(CH_3)_2O + SO_2$.
Temperaturabhängigkeit

Anfangsdruck	Thermost.-Temp. in °C	Druckänderung in mm Hg	Anfangsdruck	Thermost.-Temp. in °C	Druckänderung in mm Hg
754,6	0	−17,36	756,7	18,55	−11,55
754,4	0	−17,29	756,2	18,55	−11,54
749,7	16,4	−11,99	749,4	18,55	−11,35

Tabelle 5.

Gemisch $(CH_3)_2O + SO_2$.

Druckabhängigkeit. Thermostattemperatur 18,55°.

Barometerstand	Zusatzdruck	Ges.-Anfangsdruck	Druckänderung
748,7	+37,9	786,6	−12,63
751,8	+34,9	786,7	−12,67
756,7	0,0	756,7	−11,54
756,2	0,0	756,2	−11,55
753,5	−40,6	712,9	−10,28
752,9	−40,9	712,0	−10,27
747,5	−38,2	709,3	−10,26

Tabelle 6.

Gemisch $(CH_3)_2O + CO_2$.

Temperaturabhängigkeit

Anfangs-druck	Thermost.-Temp. in °C	Druckänderung in mm Hg	Anfangs-druck	Thermost.-Temp. in °C	Druckänderung in mm Hg
756,8	0	−0,550	756,3	14,70	−0,225
757,1	0	−0,556	758,6	21,30	−0,121
757,2	0	−0,563	748,3	21,30	−0,121
753,3	14,65	−0,214	736,5	21,30	−0,115
753,8	14,70	−0,216	752,4	21,30	−0,121
755,4	14,70	−0,225	752,3	21,40	−0,116
748,7	26,90	−0,063	754,8	36,00	+0,026
749,4	26,85	−0,060	754,8	36,00	+0,020
750,4	26,85	−0,061	754,2	37,80	+0,039
750,6	26,85	−0,060	754,4	37,90	+0,057
750,5	33,00	+0,003	754,3	37,90	+0,045
750,5	33,00	+0,003	754,4	37,95	+0,039
750,5	33,00	±0,000			

Tabelle 7.

Gemisch $(CH_3)_2O + CO_2$.

Druckabhängigkeit. Thermostattemperatur 21,30°.

Barometerstand	Zusatzdruck	Ges.-Anfangsdruck	Druckänderung
748,8	+37,3	786,1	−0,121
748,6	+36,7	785,3	−0,125
748,8	+36,5	785,3	−0,118
758,6	0,0	758,6	−0,121
752,3	0,0	752,3	−0,116
748,3	0,0	748,3	−0,121
736,5	0,0	736,5	−0,115
750,2	−43,6	706,6	−0,112
750,6	−43,7	706,9	−0,106
750,5	−59,2	707,0	−0,118

Tabelle 8.

Gemisch $(CH_3)_2O + CH_3Cl$.

Anfangs-druck	Thermostat-temperatur	Druckänderung in mm
752,6	21,9	−0,561
752,7	23,0	−0,557
752,2	23,1	−0,552

III. Berechnung und Deutung der Beobachtungen.

A. Berechnung nach van der Waals- van Laar-Berthelot-Lorentz.

a) VAN DER WAALS'sche Konstanten für Komponenten und Gemische.

Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der Berechnung nach VAN DER WAALS-VAN LAAR-BERTHELOT mit den bei Herrn EMERT (l. c.) zusammengestellten Gleichungen. Stoffkonstanten und Temperaturfunktionen sind den Tabellen Herrn VAN LAAR's (l. c.) entnommen. Volumeneinheit war das AVOGADRO'sche Normalvolumen, nach VAN LAAR = 22416 cm^3.

Tabelle 9.

Konstanten der Ausgangsstoffe,
berechnet für die jeweiligen Beobachtungstemperaturen.

Temp. in °C	$10^6 a$	$10^6 b$	$10^6 a$	$10^6 b$	Temp. in °C
	Wasserstoff			Äthylen	
0	381	968	10798	3048	0
10,6	381	967	10388	2932	10,6
18,85	380	966	10100	2851	18,85
	Dimethyläther			SO_2	
0	32584	6452	29053	5343	0
10,0	30940	6126	27481	5054	10,0
14,7	30234	5987	26283	4833	18,55
18,55	29684	5878		CO_2	
21,3	29306	5803			
23,0	29078	5758	9323	2444	0
26,85	28578	5659	8763	2297	14,7
33,0	27822	5510	8539	2239	21,3
37,95	27249	5395	8363	2193	26,85
			8180	2145	33,0
	Chlormethyl		8040	2108	37,95
23,0	25598	4871			

Die Konstanten der Gemische in den beiden folgenden Tabellen gelten für den unseren Messungen entsprechenden Fall der Mischung zweier gleicher Volumina bei konstantem Gesamtvolumen. Hierbei sind, wenn v_1 und v_2 die Molvolumina der Ausgangsstoffe, von ihnen im Einheitsvolumen je $1/v_1$ bzw. $1/v_2$ Mole und von der Mischung $^1/_2 (1/v_1 + 1/v_2)$ Mole enthalten. Die Molenbrüche der Ausgangsstoffe, deren man zur Berechnung von A und B bedarf sind dann

$$x = \frac{1/v_1}{1/v_1 + 1/v_2} \quad \text{und} \quad 1 - x = \frac{1/v_2}{1/v_1 + 1/v_2}.$$

Tabelle 10.

Temp. in °C	Druck	Mole im Einheitsvolumen $1/v_1$	$1/v_2$	$^1/_2\,(1/v_1 + 1/v_2)$
		C_2H_4	H_2	$C_2H_4 + H_2$
0	760	1,007863	0,999416	1,003640
10,6	760	0,969275	0,962079	0,965677
18,85	760	0,941270	0,934897	0,938081
10,6	737	0,939737	0,932994	0,936366
10,6	707	0,901240	0,895086	0,898163
		$(CH_3)_2O$	SO_2	$(CH_3)_2O + SO_2$
0	760	1,027546	1,024867	1,026206
10,0	760	0,987761	0,985487	0,986637
18,55	760	0,956418	0,954388	0,955403
18,55	790	0,995035	0,992829	0,993932
18,55	707	0,888367	0,886624	0,887495
		$(CH_3)_2O$	CO_2	$(CH_3)_2O + CO_2$
0	760	1,027546	1,006969	1,017258
14,7	760	0,970261	0,954398	0,962330
21,3	760	0,946786	0,932585	0,939686
26,85	760	0,927988	0,915018	0,921503
33,0	760	0,908091	0,896325	0,902208
37,95	760	0,892736	0,881837	0,887287
21,3	790	0,984977	0,969602	0,977290
21,3	707	0,879472	0,867226	0,877335
		$(CH_3)_2O$	CH_3Cl	$(CH_3)_2O + CH_3Cl$
23,0	752,5	0,931455	0,929386	0,930420

Tabelle 11.

Temp. in °C	Druck	$10^6 a_{12}$	$10^6 b_{12}$	$10^6 A$	$10^6 B$
			$(CH_3)_2O + SO_2$		
0	760	30777	5880	30800	5889
10	760	29159	5572	29187	5582
18,55	760	37932	5339	27960	5348
18,55	790	27932	5339	27959	5348
18,55	707	27932	5339	27959	5348
			$(CH_3)_2O + CO_2$		
0	760	17430	4130	19309	4309
14,7	760	16277	3852	17976	4012
21,3	760	15819	3743	17450	3895
26,85	760	15460	3656	17036	3802
33,0	760	15086	3567	16608	3708
37,95	760	14801	3498	16282	3635
21,3	790	15819	3743	17453	3896
21,3	707	15819	3743	17444	3893
			$(CH_3)_2O + CH_3Cl$		
23,0	752,5	27283	5302	27312	5339
			$C_2H_4 + H_2$		
0	760	2028	1814	3830	1915
10,6	760	1989	1772	3705	1864
18,85	760	1959	1742	3616	1829
10,6	737	1989	1772	3704	1864
10,6	707	1989	1772	3703	1864

b) Übereinstimmung und Widersprüche zwischen Experiment und Rechnung nach van der Waals- van Laar-Berthelot-Lorentz.

Die folgende Übersicht vergleicht die Mittel der beobachteten mit den berechneten Druckänderungen. Hierzu sind die in den Tabellen 2, 4 und 6 aufgeführten Werte mittels der ebenfalls gemessenen Druckabhängigkeit auf einen Anfangsdruck von 1 Atm. umgerechnet.

Tabelle 12.

Gemisch $C_2H_4 + H_2$.

Temperaturabhängigkeit $p = 760$ mm. Druckabhängigkeit. Temp. = 10,6°.

Temp. in °C	beobachtet	berechnet	Druck	beobachtet	berechnet
10,60	+1,135	+1,151	760	+1,135	+1,151
18,85	+1,023	+1,046	751	+1,109	
			737	+1,064	+1,079
			707	+0,963 [1])	+1,018

[1]) Nur eine Messung.

Tabelle 13.

Gemisch $(CH_3)_2O + SO_2$.

Temperaturabhängigkeit $p = 760$ mm. Druckabhängigkeit. Temp. = 10,6°.

Temp. in °C	beobachtet	berechnet	Druck	beobachtet	berechnet
0	−17,53	+0,012	786,6	−12,65	+0,018
16,4	−12,37	+0,014	756,5	−11,55	+0,014
18,55	−11,70	+0,014	711,4	−10,27	+0,010

Tabelle 14.

Gemisch $(CH_3)_2O + CO_2$. Temperaturabhängigkeit. $p = 760$ mm.

	0°	14,7°	21,3°	26,85°	33,0°	37,95°
beobachtet	− 0,554	−0,221	−0,120	−0,062	+0,003	+0,048
berechnet	+ 1,333	+1,074	+0,981	+0,911	+0,841	+0,790

Tabelle 15.

Gemisch $(CH_3)_2O + CO_2$.

Druckabhängigkeit. Thermostattemperatur 21,3°.

Druck	beobachtet	berechnet	Druck
785	−0,125	+1,062	790
760	−0,120	+0,981	760
707	−0,112	+0,844	707

Gemisch $(CH_3)_2O + CH_3Cl$.

752,5	−0,555	+0,010	Temp. 23°

1. Gemisch $C_2H_4 + H_2$ (Tabelle 12). Beobachtung und Rechnung stimmen innerhalb der nach Herrn Emert's Untersuchung zu erwartenden Grenzen be-

friedigend überein. Abgesehen von dem unsicheren Wert bei $p = 707$ mm liegen die berechneten Werte um 0,02 mm höher als die beobachteten.

2. Gemisch $(CH_3)_2O + SO_2$ (Tabelle 13). Hier versagt die Rechnung vollkommen wegen $(CH_3)_2O + SO_2 = (CH_3)_2O \cdot SO_2$. Dampfdruck- und Liquiduskurve (Briner l. c., Baumé l. c.) zeigen nur diese eine Verbindung bei 50 Mol-%.

3. Gemisch $(CH_3)_2O + CO_2$ (Tabelle 14, 15). Auch hier weichen die berechneten Werte von den beobachteten nach Vorzeichen und Richtung stark ab, obwohl der absolute Betrag der gemessenen Druckänderung in die Größenordnung der sonst bekannten Daltonabweichungen fällt. Bemerkenswert ist hier die Temperaturabhängigkeit. Der bei Zimmertemperatur noch negative Effekt geht bei etwa 33° durch Null, ist bei höherer Temperatur positiv und nähert sich dabei immerhin dem berechneten. Daß der Nullwert gerade auf die kritische Temperatur der CO_2 fällt, ist wohl nur ein Zufall. Die Temperaturkurve ist unterhalb 20° merklich gekrümmt.

4. Gemisch $(CH_3)_2O + CH_3Cl$ (Tabelle 15). Die Druckänderung liegt zwischen den an den beiden vorerwähnten Gemischen gefundenen Effekten. van der Waals- van Laar-Berthelot-Rechnung liefert auch hier wieder unbrauchbare Werte.

B. Deutung der Beobachtungen.

a) Chemische Gesichtspunkte. Von allen bis jetzt untersuchten etwa 16 Gaspaaren zeigen nur die Gemische des $(CH_3)_2O$ Abweichungen von mehr als 0,1 mm Hg von den nach van der Waals–van Laar-Berthelot-Lorentz berechneten Druckeffekten. Auf Ungenauigkeit der van der Waals'schen Konstanten kann das Versagen der Rechnung nicht zurückgeführt werden. Denn diese sind bei $(CH_3)_2)O$ eher zu hoch als zu niedrig angenommen, und auch aus einem später zu besprechenden Grund kann durch einfache Variation der Konstanten innerhalb ihrer Ungenauigkeitsgrenzen die Temperaturabhängigkeit der Effekte nicht richtig wiedergegeben werden. Übrigens sind auch bei den meisten anderen bis jetzt durchgerechneten Gemischen die Konstanten nicht genauer bekannt. Die gemeinsame Ursache der Abweichungen sehen wir in der Fähigkeit des $(CH_3)_2O$ durch sein O-Atom mit fremden Molekeln komplexe Bindungen einzugehen. Vgl. folgende Übersicht:

1. $(CH_3)_2O + HCl \rightleftarrows (CH_3)_2O \cdot HCl$		Friedel,
2. $(CH_3)_2O + SO_2 \rightleftarrows (CH_3)_2O \cdot SO_2$		Briner und Cardoso,
3. $(CH_3)_2O + CO_2 \rightleftarrows$	?	Briner findet keine Verbindung,
4. $(CH_3)_2O + CH_3Cl \rightleftarrows$	?	Bisher nicht untersucht.

Daß beim Gemisch 3 im Dampfdruckdiagramm bei erhöhter Temperatur keine Verbindung gefunden wurde, beweist nichts gegen ihre Existenz in der Gasphase bei Zimmertemperatur. Zudem könnte auch ein wenig ausgeprägtes Minimum sehr wohl den Beobachtungen

Herrn Briner's entgangen sein, seine Methode war nicht sehr genau. $(CH_3)Cl$ kann in chemische Analogie zum HCl gesetzt werden, und deshalb ist hier die Verbindung mit $(CH_3)_2O$ besonders wahrscheinlich. Man ist wohl berechtigt, in allen oben untersuchten Gemischen des $(CH_3)_2O$ Gleichgewichte

$$(CH_3)_2O + R \rightleftarrows (CH_3)_2O \cdot R$$

anzunehmen.

b) Anwendung der Assoziationsvorstellung. Wir machen nun Gebrauch von den in Teil I entwickelten Ausdrücken, indem wir die dort allgemein angenommenen „Stoßadditionen" $I + II \rightleftarrows I\text{–}II$ den eben diskutierten Assoziationsreaktionen des $(CH_3)_2O$ gleichsetzen. Die Gleichungen in I, A sind allerdings unter der Annahme hergeleitet, daß b_1, b_2 und B vernachlässigbar klein gegen die entsprechenden a/v^2-Werte sind. Bei unseren Versuchen trifft dies, wie aus Tabelle 9 und 11 hervorgeht, nur in wesentlich eingeschränktem Maße zu. Immerhin wird man auch da, wo die Lorentz'sche Mittelung 15) $b_{12} = (^1/_2(\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}))^3$ nur mit Vorbehalt zulässig sein dürfte, aus den a_{12}-Werten Schlüsse auf die fraglichen Reaktionen ziehen können.

Zunächst wurde die Berthelot'sche Wurzelbeziehung am Beobachtungsmaterial geprüft, indem man aus den gemessenen Druckänderungen rückwärts die Anziehungskonstanten A' für die Gemische und aus diesen weiter a'_{12} berechnete. Zum Vergleich sind in der folgenden Tabelle auch die Berthelot'schen a_{12}- und H. A. Lorentz'schen b_{12} verzeichnet.

Tabelle 16.

Temp. in °C	$10^6 a'_{12}$	$10^6 a_{12}$	$16^6 b'_{12} = b_{12}$	$10^6 A'$	$10^6 A$	$10^6 B' = B$
			$(CH_3)_2O + SO_2$			
0	74602	30768	5880	52713	30796	5889
18,5	61703	27932	5339	44845	27959	5348
			$(CH_3)_2O + CO_2$			
0	22230	17430	4129	21709	19309	4309
14,7	19959	16277	3852	19817	17976	4012
21,3	19101	15819	3742	19090	17450	3895
26,9	18476	15460	3656	18544	17036	3803
33,0	17797	15086	3567	17963	16607	3708
38,0	17282	14801	3498	17522	16282	3635
			$(CH_3)_2O + CH_3Cl$			
23	29000	27283	5302	28171	27312	5339
			$C_2H_4 + H_2$			
10,6	20331	1989	1772	37273	3705	1864
18,9	20264	1959	1742	36496	3616	1829

Hiernach versagt also die Beziehung $a_{12} = \sqrt{a_1 \cdot a_2}$ hinsichtlich des absoluten Betrages der a_{12}-Werte und ihrer Temperaturfunktion. Dies bestätigt die Unentbehrlichkeit von F (s. I, A). Es war:

$$a_{12} = F\sqrt{a_1 a_2}\,.$$

Ferner ist $F = {}^1/_2\sqrt{K'}$ und man kann hinreichend genähert setzen:

$$K' = e^{\frac{W}{T} + \beta T}\,. \qquad (7)$$

Bestimmt man aus zwei verschiedenen Temperaturen gemessenen Druckänderungen W und β, so kann man die Druckänderungen für alle übrigen, nicht zu weit entfernten Temperaturen berechnen.

Tabelle 17 verzeichnet die empirischen F-Werte, wie sie aus Tabelle 16 folgen. In Tabelle 18 sind die mit Gleichung (7) berechneten Gleichgewichtskonstanten K' aufgeführt. W und β wurden beim System $(CH_3)_2O + CO_2$ aus den Beobachtungen bei 0° und 33°, bei den anderen Gemischen aus der niedrigsten und höchsten Beobachtungstemperatur bestimmt.

Tabelle 17.

Temp. in °C	$F = \frac{a'_{12}}{a_{12}}$	Temp. in °C	$F = \frac{a'_{12}}{a_{12}}$
	$(CH_3)_2O + CO_2$		$(CH_3)_2O + SO_2$
0	1,2754	0	2,4247
14,7	1,2262	18,5	2,2090
21,3	1,2075		$C_2H_4 + H_2$
26,9	1,1951		
33,0	1,1797	10,6	1,0229
38,0	1,1676	18,9	1,0345

Tabelle 18.

Temp. in °C	$K' = e^{\frac{W}{T} + \beta T}$	Temp. in °C	$K' = e^{\frac{W}{T} + \beta T}$
	$(CH_3)_2O + CO_2$		$(CH_3)_2O + SO_2$
0	6,5067	0	23,516
14,7	6,0386	10	21,202
21,3	5,8560	18,5	19,519
26,9	5,7136		$C_2H_4 + H_2$
33,0	5,5667		
38,0	5,4569	10,6	4,3725
		18,9	4,5805

Die so gefundenen K'-Werte müssen zur richtigen Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Mischungseffekte und der beobachteten Druckabhängigkeit ausreichen:

Tabelle 19.

Temperaturabhängigkeit. Anfangsdruck $p = 760$ mm Hg.

Temp. in °C	Druckänderung beobachtet	Druckänderung berechnet
	$(CH_3)_2O + CO_2$	
0	−0,554	−0,554
14,7	−0,221	−0,235
21,3	−0,120	−0,133
26,9	−0,062	−0,066
33,0	+0,003	+0,004
38,0	+0,048	+0,047

Tabelle 20.

Druckabhängigkeit

Anfangsdruck	Druckänderung beobachtet	Druckänderung berechnet	Anfangsdruck
Temp. 21,3°	$(CH_3)_2O + CO_2$		
785	−0,125	−0,143	790
760	−0,121	−0,133	760
707	−0,112	−0,119	707
Temp. 18,55°	$(CH_3)_2O + SO_2$		
785	−12,65	−12,66	790
756	−11,55	−11,70	760
711	−10,27	−10,10	707
Temp. 10,6°	$C_2H_4 + H_2$		
760	+1,135	+1,151	760
751	+1,109	+1,117	751
737	+1,084	+1,064	737
707	+0,963 [1])	+1,004	707

Die Übereinstimmung ist befriedigend.

c) Wärmetönungen. In den vorstehenden Berechnungen wurden die in den $(CH_3)_2O$-Gemischen zu erwartenden chemischen Anlagerungsreaktionen mit den „ungleichteiligen Stoßadditionen“ gleichgesetzt. Daher ist es von Interesse, durch Vergleich der Wärmetönungen aller in Betracht kommenden Reaktionen in Ausgangsstoffen und Gemischen die thermochemischen Zusammenhänge zu prüfen.

Die Bestimmung der Wärmetönuugen aus den Attraktionskonstanten ist, wie in I, B dargetan, mit der Unsicherheit über die Größe b und ihre Temperaturfunktion belastet. Um einen Überblick über die hierdurch bedingten Fehler zu gewinnen, wurde mit drei verschiedenen Annahmen gerechnet:

1. b hat den VAN LAAR'schen Wert und dessen Temperaturfunktion. b_{12} wird aus b_1 und b_2 nach LORENTZ ermittelt. Dann findet man die Gleichgewichtskonstanten durch Division von RT in die VAN LAAR-BERTHELOT'schen a_1-a_{12}-Werte.
2. b wird temperaturunabhängig angenommen, und zwar gleich dem inkompressiblen Volumen, das man mit tetraedrischer Packung der Molekeln, deren Durchmesser aus η-Messungen bestimmt wird, erhält. $b_{12} = \frac{b_1 + b_2}{2}$.
3. b wird gleich Null gesetzt (das Molvolumem des H_2 mußte dann unter Außerachtlassung des wirklichen Wertes zu 1 angenommen werden).

[1]) Nur eine Messung.

Es ergeben sich folgende Wärmetönungen in cal.

α) Reaktionen vom Typus $I + I = I_2 + q_1$.

Tabelle 21.

Berechnet mit	H_2	C_2H_4	$(CH_3)_2O$	CO_2	SO_2	CH_3Cl
1. $K = a/RT$	588	1131	1373	1237	1415	1405
2. b aus η; temperaturunabhängig	—	—	1607	1300	1671	
3. $b = 0$	0	1349	1723	1510	1736	

β) Reaktionen vom Typus $I + II = I\text{–}II + q_{12}$.

Tabelle 22.

Berechnet mit	$(CH_3)_2O + SO_2$	$(CH_3)_2O + CO_2$	$C_2H_4 + H_2$
Gl. (2). 1. $K_{12} = a_{12}'/RT$ . . .	2179	1698	638
Gl. (5). 2. b aus η; temperaturunabhängig	2580	1802	—
Gl. (2). 3. $b = 0$	2255	1772	462
Gl. (5). 3. $b = 0$	2628	1783	

Die drei Annahmen über b und b_{12} führen also nur zu geringen Unterschieden in der Wärmetönung. Die größten und kleinsten Werte in jeder Spalte differieren um etwa 25%. Damit erscheint die Vernachlässigung von b_{12} bei der Anpassung der Rechnung an das Experiment (III, B. b) gerechtfertigt.

Die beiden letzten Zeilen in Tabelle 22 ermöglichen ein Urteil über die Zulässigkeit der vereinfachenden Annahmen der Gleichung (2), S. 2. Bei der immerhin beträchtlichen Druckänderung beim Gemisch $(CH_3)_2O + SO_2$ konnten hier Zweifel über ihre Anwendbarkeit bestehen. Der Vergleich mit der strengeren Berechnung nach Gleichung (5), S. 3, zeigt aber, daß die Wärmetönungen bei gleicher Annahme über b noch auf 15% übereinstimmen.

γ) Reaktionen vom Typus $I_2 + II_2 = 2\ I\text{–}II + q'$.

Tabelle 23.

Berechnet mit	$(CH_3)_2O + SO_2$	$(CH_3)_2O + CO_2$	$C_2H_4 + H_2$
$q' = q_1 + q_2 - 2q_{12}$ . . . . . vgl. S. 5	— 1570	— 786	+ 443
$q' = \lg \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} \frac{4{,}57 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$ . . . vgl. Tabelle 18	— 1589	— 785	+ 447

Die Wärmetönungen sind also beträchtlich von Null verschieden.

Die folgende Tabelle vergleicht die Wärmetönungen der Additionsreaktionen des $(CH_3)_2O$, wie sie nach unseren Ansätzen, also unter Berücksichtigung der Unidealität der Ausgangsstoffe, berechnet wurden, mit denen, die man aus den Druckänderungen beim Mischen erhalten würde, wenn man Komponenten und Mischung noch mit der idealen Zustandsgleichung behandeln dürfte. Während man bei unserer Deutung (*I*, *A*) von Druckänderungen in einem „binären" Gemisch die Molekeln *I*, I_2, *II*, II_2 und *I–II* annahm, rechnet man, wenn man sich nur der Gleichung $pv = nRT$ bedient, nur mit den Molekeln *I*, *II* und dem „chemischen Produkt" *I–II*. Natürlich ist dieses zweite Verfahren überhaupt nur da anwendbar, wo der Gesamtdruck beim Mischen abnimmt.

Tabelle 24.

	$(CH_3)_2O + SO_2$	$(CH_3)_2O + CO_2$
q_{12} berechnet aus Gl. (5), vgl. Tabelle 22 mit Komponenten *I*, I_2, *II*, II_2, *I–II*	2628	1783
q_{12} berechnet mit idealem Gasges. f. Komponenten *I*, *II* und *I–II*	3159	10 795 [1])

Während man im zweiten Fall für die Addition von SO_2 noch eine leidlich richtige Wärmetönung erhält, ist hier die für CO_2 ganz ohne Sinn.

Aus den FRIEDEL'schen Beobachtungen am System $(CH_3)_2O + HCl$ findet man (mit idealem Gasgesetz) $q_{12} = 5500$ cal. Dieser Wert, der bei der mäßigen Genauigkeit der alten FRIEDEL'schen Versuche noch um etwa 1000 cal zu hoch sein dürfte, schließt sich unseren Additionswärmen gut an. BRINER berechnete (l. c.) aus seinen Dampfdruckbestimmungen die Wärmetönung der heterogenen Reaktion:

$$(CH_3)_2O_{gasf.} + SO_{2\,gasf.} = (CH_3)_2O \cdot SO_{2\,flüss.} + 12000 \text{ cal.}$$

zwischen 57° und 77° C. Nimmt man die Verdampfungswärmen der Komponenten aus der TROUTON-Regel mit je rund 5000 cal an, so erhält man für die Gasreaktion ungefähr 2000 cal, also nahe gleich unserem Wert.

Für die Reaktion im System $C_2H_4 + H_2$ wurden rund 500 cal (Tabelle 22) gefunden. Im selben Gemisch ist aber unter gleichen Zustandsbedingungen die Äthanbildung nach

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 + 21000 \text{ cal}$$

[1]) Zwischen 0° und 21,3°.

möglich; bloße Stoßaddition und Hydrierungsreaktion sind also nicht identisch. Ob die erstere eine Vorstufe der Hydrierung darstellt, kann nicht entschieden werden, notwendig ist es keineswegs. Das Beispiel zeigt ferner, daß man es im Sinn der hier benützten Stoßauffassung bei Gasreaktionen unter nichtidealen Teilnehmern stets mit teilweise isomeren Neben- oder Vorreaktionen zu tun hat, die vernachlässigt werden können, solange die Wärmetönung der betrachteten Hauptreaktion groß ist gegenüber derjenigen der „Stoßaddition". Etwa dabei durch jene noch bedingte Korrektionen rechnet man so oder so in die Molarwärmenintegrale ein.

Faßt man hingegen Reaktionen ins Auge, deren Wärmetönung von der Größenordnung der Stoßadditionen ist, so liegen die Verhältnisse anders. Die als Isomerisationswärmen aufzufassenden Energiedifferenzen der in verschiedenen (Quanten-)Zuständen befindlichen Reaktionsteilnehmer sind von derselben Größenordnung, und man hat es mit einer großen Mannigfaltigkeit isomerer Reaktionen zu tun. Insofern ist die aus den Zustandseigenschaften der Gemische abgeleitete Wärmetönung eine mittlere Größe, bezogen auf eine (fiktive) mittlere Elementarreaktion. Man rechnet also so, als ob nur diese stattfände, mit andern Worten man läßt alle Zweierstöße mit Ausnahme der von Reaktion gefolgten ideal verlaufen, indem der Bruchteil der erfolgreichen Stöße durch ein einziges Paar (mittlerer) Aktivierungswärmen bestimmt wird.

d) **Stoßdauerbetrachtungen.** Statt bei der Auswahl der Wärmetönung kann man die Mittelung auch bei den Stößen selbst vornehmen, indem man den Ausbeutefaktor gleich 1 setzt, also jedem mittleren Zweierstoß einen Reaktionserfolg zuordnet. Dann wird die mittlere Stoßdauer gleich der Lebensdauer des Additionsproduktes. Seine Konzentration ist dann die Zahl der pro Volumeneinheit gleichzeitig im Stoß liegenden Molekelpaare. Dreierstöße, die zu höheren Assoziationsprodukten führen würden, treten praktisch nicht auf, wenn die Konzentration der Alleingänger groß ist gegen die der Paare, mit andern Worten die Stoßdauer klein gegen die stoßfreie Zeit.

Die Vorstellung der Zustandsdimeren läuft geometrisch ebenso wie die Annahme zwischen den Molekeln wirkender Kräfte auf eine Ablenkung der Flugbahn hinaus.

Es ergeben sich jetzt folgende Beziehungen: Ist z' die Zahl der Zweierstöße während einer beliebigen Zeit im cm^3 (= Mol Di-

meres/cm³), die im Mittel τ sec dauern mögen, ist weiter die Zeitsumme der Dauern aller dieser Stöße in 1 cm³ $z' \cdot \tau \cdot 1$ (in 2 cm³ wäre sie die doppelte) gleich einer gewissen Zeit t, so wird in jedem Zeitpunkt die Zweierpaarzahl, die Molekelkonzentration des Dimeren pro cm³ $\frac{z' \cdot \tau}{t} = c$. Da nun $\frac{z'}{t} = z$ die gastheoretische Stoßzahl ($cm^{-3} \cdot t^{-1}$) dem Konzentrationsquadrat des Monomeren $C^2 = (C_0 - 2c)^2$ proportional ist, ihr Restfaktor z_0 aber von Zeit und Konzentration unabhängig sein muß, so wird

$$\frac{c}{(C_0 - 2c)^2} = z_0 \tau .$$

Darin ist z_0 konstant, während die Lebensdauer alle Werte zwischen 0 und ∞ annehmen kann, weil $C_0 \geqq 2c$ ist. Erfolgt also im Mittel alle $1/z$ sec ein Zweierstoß, dann ist die Konzentration der gleichzeitig vorhandenen Zustandsdimeren

$$c = \frac{\tau}{1/z} = \tau \cdot z .$$

Mit

$$z = 2\sqrt{R \pi T} \cdot A \cdot s^2 \sqrt{1/M} \cdot C^2,$$

worin R in erg./Grad, C in Mol/cm³ auszudrücken ist, wird bei kleinem Dimerengehalt:

$$\tau = \frac{c}{C^2} \cdot \frac{\sqrt{M}}{2\sqrt{R \pi T} \cdot A \cdot s^2} = \frac{K_c \cdot \sqrt{M}}{2\sqrt{R \pi T} \cdot A \cdot s^2}$$

für gleichteilige Stöße. Für ungleichteilige in binären Gemischen findet man

$$\tau_{12} = \frac{c_{12}}{C_1 \cdot C_2} \cdot \frac{\sqrt{M_1 \cdot M_2}}{2\sqrt{2 R \pi T} \cdot A \cdot \sqrt{M_1 + M_2} \cdot s_{12}^2} = \frac{K_{c_{12}} \sqrt{\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}}}{2\sqrt{2 R \pi T} \cdot A \cdot (s_{12})^2}$$

In den beiden folgenden Tabellen sind so die Stoßdauern für Komponenten und Gemische unserer Messungen berechnet. Die Molekeldurchmesser s wurden nach LANDOLT-BÖRNSTEIN (η-Messungen) eingesetzt. s_{12} ward arithmetisch gemittelt

$$s_{12} = \frac{s_1 + s_2}{2} .$$

Diese Stoßdauern werden mit den entsprechenden stoßfreien Zeiten ζ verglichen. Es ist definitionsgemäß $\zeta = \frac{l}{u}$, worin die mittlere

Molekelgeschwindigkeit (nach CLAUSIUS 17)) $u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$, l die mittlere Weglänge (ebenfalls nach CLAUSIUS 18))

$$l = \frac{1}{{}^4/_3 \cdot \pi \cdot s^2 \cdot A \cdot C'}.$$

M und C' sind durch die Überlegung bestimmt, daß ein Gemisch von $(1 - \alpha)$ Mol Monomeren und $\alpha/2$ Stoßdimeren sich kinetisch verhält wie $(1 - \alpha/2)$ Mole Monomeres. Es ist also $C' = 1 - \alpha/2$ und M des Molekulargewicht des Monomeren.

Ferner ist in den folgenden Tabellen das Konzentrationsverhältnis der Stoßdimeren zu den Monomeren aufgeführt, das roh dem der zugehörigen Querschnittsummen der betreffenden Molekeln entspricht.

Tabelle 25.

	Temp.	$10^{12}\,\tau$	$10^{12}\,\zeta$	$10^2\,c/C$	Temp.	$10^{12}\,\tau$	$10^{12}\,\zeta$	$10^2\,c/C$
$(CH_3)_2O$ . . .	0°	8,35	140	2,8	38°	5,31	150	1,9
CO_2	0°	3,10	214	0,7	38°	2,07	229	0,70
SO_2	0°	10,9	200	0,25	18,5°	8,63	211	0,21
C_2H_4	10,6°	2,21	138	0,72	18,9°	1,65	140	0,66
H_2	10,6°	$< 10^{-2}$	98,5	0	18,9°	$< 10^{-2}$	99,9	0

Tabelle 26.

	Temp.	$10^{12}\,\tau_{12}$	$10^{12}\,\zeta_{12}$	$10^2 c_{12}/C$	Temp.	$10^{12}\,\tau_{12}$	$10^{12}\,\zeta_{12}$	$10^2 c_{12}/C$
$(CH_3)_2O + CO_2$	0°	6,00	177	1,7	38°	3,78	189	1,0
$(CH_3)_2O + SO_2$	0°	26,6	174	7,8	18,5°	18,9	180	5,3
$C_2H_4 + H_2$.	10,6°	0,15	118	0,04	18,9°	0,14	112	0,04

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß man im Mittel keine oder nur sehr wenige Dreiergruppen zu erwarten hat, d. h. daß die Voraussetzung bloßer Dimerie, die allen unseren Betrachtungen zugrunde lag, in diesen Fällen gerechtfertigt ist. Andrerseits zeigen die Stoßdauerberechnungen, daß und wie weit man bei unvollkommenen Gasen Dreierstöße berücksichtigen muß, wenn man Gasreibungsmessungen einwandfrei zur Berechnung von Molekeldurchmessern heranziehen will. So wird z. B. SO_2 streng bereits als ein binäres Gemisch $SO_2 + (SO_2)_2$ behandelt werden müssen, und Gemische von ihm mit anderen, hinreichend idealen Gasen haben bereits als ternäre Gemische zu gelten. Das bedeutet, daß zu den drei Gliedern des Mischungsgesetzes 22) mindestens weitere zwei hinzutreten für Stöße $(I–I)(II)$; $(I–I)(I)$, wodurch also der Unidealität der einen

Komponente Rechnung getragen wird (Gaskorrektion). Unter Umständen sind noch Stöße $(I–II)(I)$; $(I–II)(II)$ zu berücksichtigen (Daltonkorrektion). Wegen der Verdünnung von $(I–I)$ ist das Glied $(I–I)\,(I–II)$ und aus demselben Grund $(I–II)(I–II)$ zu vernachlässigen. Noch genauer müßte man dann auch die Mittelung für s unter Beachtung des längerlebigen $I–I$ berichtigen. Doch wird das selten nötig sein.

Man sieht, daß es auch für die Erforschuug der Gasreibung und keineswegs bloß zu einer letzten Prüfung von Feinheiten der Zustandsgleichung nötig war, die Daltonabweichungen zu messen; und daß es von maßgebendem Nutzen war, ihre Deutung durch Polymere genauer durchzuführen.

Besonderer Dank gebührt der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die diese Arbeit gefördert hat. Ferner haben wir der I. G. Farbenindustrie A.-G. (Ammoniaklaboratorium Oppau) für Überlassung von aktiver Kieselsäure zu danken.

IV. Zusammenfassung.

1. Die Druckänderungen beim Mischen gleicher Volumina der Gaspaare $(CH_3)_2O + SO_2$, $(CH_3)_2O + CO_2$, $(CH_3)_2O + CH_3Cl$, $C_2H_4 + H_2$ unter Konstanthaltung des Gesamtvolumens wurden zwischen 0^0 und 40^0 mit verschiedenen Anfangsdrucken auf $^1/_{100}$ mm Hg genau gemessen. Die Differentialmethode konnte unter besonderen Umständen bis zur Genauigkeit von $^{2,5}/_{1000}$ mm Hg getrieben werden.

2. Beim Gemisch $C_2H_4 + H_2$ gestattet die Berechnung nach VAN DER WAALS- VAN LAAR mit der BERTHELOT'schen Wurzelbeziehung für a_{12} die Druckänderungen auf $^1/_{10}$ mm Hg genau vorauszuberechnen.

3. Dieselbe Berechnung versagt zum Unterschied von den bisher bekannten etwa 12 Gaspaaren bei den $(CH_3)_2O$-Gemischen.

4. Die „ersten“ Abweichungen reiner Gase und binärer Gasgemische vom Gasgesetz werden chemisch durch Dimerengleichgewichte gedeutet. Es werden für beliebige Assoziationsgrade der VAN DER WAALS'schen analog gebaute Zustandsgleichungen für „reine“ Komponenten und „binäre“ Gemische abgeleitet, worin statt a die Dimerisationskonstante als Stoffkonstante auftritt. Damit kann die VAN LAAR'sche Temperaturfunktion von a chemisch ausgelegt werden. Anstatt der BERTHELOT'schen Beziehung $a_{12} = \sqrt{a_1\, a_2}$ gilt dann all-

gemeiner: $a_{12} = {}^1/_2\sqrt{K'} \cdot \sqrt{a_1 a_2}$, worin K' die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $I_2 + II_2 = 2\ I\text{–}II + q'$.

5. Die Dimerenansätze genügen unseren, und a fortiori den älteren Beobachtungen. Aus Messungen bei zwei Temperaturen lassen sich die Druckänderungen bei den übrigen Temperaturen und ihre Abhängigkeit vom Anfangsdruck berechnen. Hierdurch sind unter den gemachten Voraussetzungen die gasförmigen Assoziationsverbindungen $(CH_3)_2O \cdot CO_2$, $(CH_3)_2O \cdot SO_2$, $(CH_3)_2O \cdot CH_3Cl$ nachgewiesen.

6. Die Wärmetönungen der Additionsreaktionen werden berechnet. Die von $(CH_3)_2O$ schließen sich der schon bekannten der Reaktion $(CH_3)_2O + HCl = (CH_3)_2O \cdot HCl + 5000$ cal gut an.

Die Reaktion $C_2H_4 + H_2 = (C_2H_4)H_2$ ist nicht identisch mit der Hydrierung zu Äthan.

7. Die Berechnung von Assoziationsgraden aus den Druckänderungen beim Mischen zweier Gase kann, solange sie etwa 2% des Anfangsdruckes überschreitet, unter Vereinfachungen nach den Methoden der Gleichgewichtslehre erfolgen. Bei kleineren Druckeffekten bedient man sich zweckmäßig unserer Entwicklungen, weil da bereits in den Ausgangsstoffen merklich vorhandene und temperaturabhängige Dimerisation die Berechnung der Wärmetönung erheblich abändert.

8. Die Annahme merklichen Dimeren- (bzw. Additionsprodukt-) Gehalts, formal anders ausgedrückt, die Annahme einer mittleren Stoßdauer von 10^{-11} bis 10^{-14} sec bei allen nichtidealen Gasen reicht bei den untersuchten Gasgemischen und ihren Komponenten hin, um mit der Erfahrung in Einklang zu kommen.

9. Die Messung der Abweichungen vom Gasgesetz und ihre Deutung durch Assoziation führt zur mittleren Lebensdauer des Assoziationsproduktes, m. a. W. der Stoßdauer. Ihre Bedeutung — und damit auch die der Polymeren-Auffassung der „ersten" Abweichungen vom Gasgesetz — für die anschaulich-einfache genauere Berechnung von Gasreibungsmessungen wird dargetan.

Literatur.

1) O. Emert, Inaug.-Diss. Heidelberg 1925. Dort ist auch die ältere Literatur über das Daltongesetz verzeichnet. — 2) M. Trautz und O. Emert, Z. allg. u. anorg. Chem. **150** (1926), 277. — 3) M. Trautz und A. Narath, Wied. Ann. [4] **79** (1926), 637. — 4) K. Drucker, Z. Phys. Chem. **68** (1909), 616. — 5) M. Trautz s. a. J. Duclaux, Journ. d. Phys. et le Rad. (VI) **5** (1925), 331. — 6) J. J. van Laar, Die Zustandsgleichung in Gasen und Flüssigkeiten.

Leipzig 1924. — 7) D. Berthelot, Compt. rend. **126** (1898), 218, 338. — 8) C. Friedel, Bull. de la Soc. Chim. [2] **24** (1875), 161 u. 241. — 9) R. Wegscheider, Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. Wien II, Februar 1908. — 10) E. Briner und E. Cardoso, Journ. d. Chim. Phys. [1] **6** (1908), 641. — 11) E. Briner, Compt. rend. **144** I (1907), 911. — 12) E. Briner, Compt. rend. **144** I (1907), 677. — 13) G. Baumé, Arch. d. Science Phys. et Nat. per. IV tome **33**, 415. — 14) E. Erlenmeyer und A. Kriechbaumer, Ber. **7**, 699. — 15) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **12** (1881), 134. — 16) N. Reinganum, Inaug.-Diss. Göttingen. — 17) R. Clausius, Pogg. Ann. **100** (1857), 353. — 18) R. Clausius, Pogg. Ann. **105** (1858), 239. — 19) L. Boltzmann, Gastheorie II. Leipzig 1898. — 20) J. P. Kuenen, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung, Leipzig 1906. — 21) J. P. Kuenen, Die Eigenschaften der Gase, Leipzig 1919. — 22) M. Trautz, Ann. d. Phys. [4] **82** (1927), 227.

Heidelberg, *Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, Dezember 1928.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Dezember 1928.

Über die Einwirkungsgrenze der Mg–Cd-Legierungen und deren Spannungskonzentrationslinie.

Von C. Kröger.

Mit 17 Figuren im Text.

Einwirkungsgrenzen in Mischkristallen sind bisher nur für reguläre Mischkristallreihen nachgewiesen. Die hexagonal-kristallisierenden Metalle Magnesium und Cadmium bilden zwei Reihen von Mischkristallen. Innerhalb der Mg-reicheren Reihe ist die Einwirkungsgrenze eines Agens, das nur mit Magnesium und nicht mit Cadmium reagiert, zu erwarten, und zwar, wenn das Agens nur mit einem Atom Mg reagiert, bei $^2/_8$ Mol Cd.

I. Die Einwirkung von Methylalkohol.

Blankes Magnesium löst sich in Methylalkohol bei Zimmertemperatur unter Wasserstoffentwicklung zu Magnesiummethylat $(CH_3O)_2Mg \cdot 3CH_3OH$.[1]) Cadmium wird von Methylalkohol nicht angegriffen, ein Cd-Blech bleibt monatelang in Methylalkohol blank. Es muß also eine Einwirkungsgrenze des Methylalkohols in der Mg–Cd-Mischkristallreihe auftreten.

a) Nicht homogenisierte Mischkristalle.

Zur ersten Orientierung über die Lage der Einwirkungsgrenze wurden Mg–Cd-Legierungen durch Zusammenschmelzen der beiden Komponeten unter Wasserstoff und gutem Durchrühren hergestellt, worauf die Legierungen abgekühlt wurden, was 2—3 Stunden dauerte. Die Legierungen wurden dann gewalzt und die Einwirkung des Methylalkohols auf die harten Legierungen sowohl durch ihren Gewichtsverlust als auch durch die Messung der entwickelten Wasserstoffmenge bestimmt. Die gewalzten Plättchen wurden in Schälchen unter einem Trichter mit Methylalkohol übergossen und über die Trichteröffnung ein mit Methylalkohol gefülltes Eudiometerrohr gestülpt. Nachdem sich das Wasserstoffvolumen nicht mehr änderte, wurden die schon zuvor gewogenen, jetzt durch die Behandlung mit

[1]) Szarvasy, Ber. **30** (1897), 808 und Liebermann, Ber. **39** (1906), 2078.

Methylalkohol angeätzten Bleche getrocknet und zurückgewogen. Aus ihrem Gewichtsverlust und der entwickelten Wasserstoffmenge wurde α, der Quotient aus dem gelösten Magnesium dividiert durch die Menge des vorhandenen, bestimmt.

Das reine Magnesium löste sich je nach der Beschaffenheit seiner Oberfläche verschieden schnell, blankes, frisch gewalztes Magnesium löste sich in einigen Stunden (3—5), ein längere Zeit an der Luft gelegenes Mg-Blech löst sich erst nach Tagen, meistens nicht vollkommen. Die Auflösung des Magnesiums in einer Legierung mit 30% Cd geht erheblich schneller von statten, nach 2—3 Stunden ist fast schon aller Wasserstoff entwickelt. Das Maximum der Auflösungsgeschwindigkeit liegt bei einer Legierung mit 40% Cd, hier ist innerhalb 1—2 Stunden die Hauptmenge des Wasserstoffs entwickelt. Die Legierung mit 50% Cd löst sich ungefähr so schnell wie die mit 30%. Aus den Legierungen mit mehr als 50% Cd löst sich das Magnesium sehr langsam, hier ist erst nach 24—48 Stunden die Hauptmenge des Wasserstoffs entbunden. Die Legierungen mit 82% Cd und mehr entwickeln keine sichtbaren Mengen von Wasserstoff.

Die Bestimmung des durch den Methylalkohol aufgelösten Magnesiums durch die Bestimmung der Gewichtsabnahme der Plättchen ist leider nicht möglich, weil das sich ausscheidende Magnesiummethylat sich an den Cd-Resten festsetzt und von diesen mechanisch nicht getrennt werden kann. Immerhin konnte gezeigt werden, daß die Legierungen mit folgendem Cd-Gehalt keine oder nur Mengen kleiner als 17,5 mg/g Legierung an Methylalkohol abgeben.

% Cd	60,7	70,0	73,6	82,0	100
abgegebene Mg-Mengen in mg	0—17,5	0	0	0	0

Für die Legierungen, deren Cd-Gehalt unter 55% liegt, sind die betreffenden α-Werte, berechnet aus dem Gewichtsverlust der Plättchen, in Fig. 1 durch Kreise kenntlich gemacht. Diese Werte schwanken für dieselbe Legierung aus den angegebenen Gründen.

In Tabelle 1 sind die aus den entwickelten Wasserstoffmengen berechneten α-Werte für eine Reihe von Legierungen zusammengestellt. Die entwickelten Wasserstoffmengen betrugen 50—0 cm³. Bei den Legierungen mit 40 und 50% Cd sind die α-Werte erheblich größer als 1, es muß also das Cadmium in diesen Legie-

rungen Methylalkohol zersetzt haben. Während des Gitterabbaues werden die Cd-Atome so reaktionsfähig, daß sie auch Methylalkohol zersetzen können, welche Eigenschaft dem Cd-Kristall abgeht. In ähnlicher Weise geht bei den Pt-Mischkristallen, vor allen bei denen mit Silber und Kupfer, das unlösliche Platin beim Behandeln mit Salpetersäure zum Teil mit in Lösung.[1]) Vergleicht man die wiederholt bestimmten α-Werte für dieselbe Legierung miteinander, so sieht man, daß Abweichungen bis zu $\pm 5\%$ auftreten können, die den Fehler des Verfahrens bestimmen.

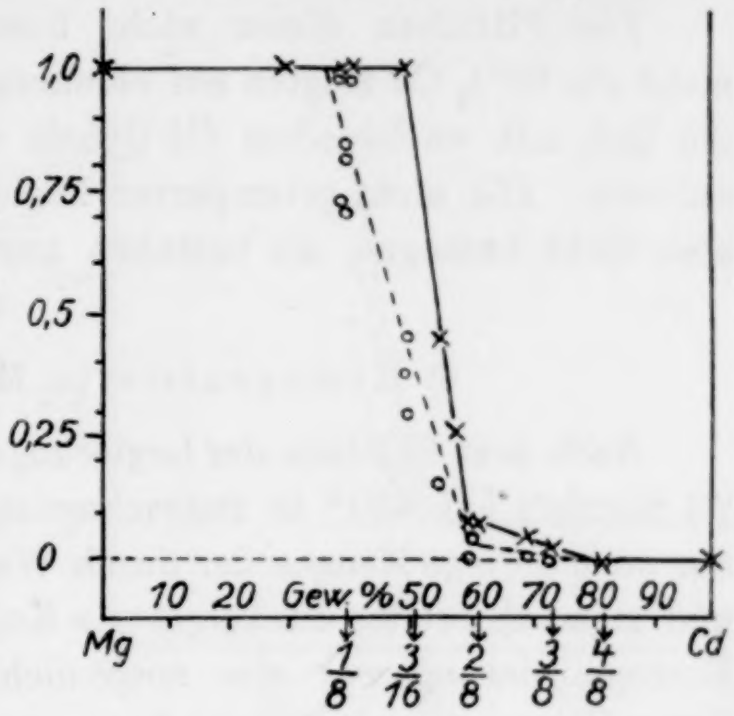


Fig. 1.

Tabelle 1.

Legierung Cd		Gefundene Wasserstoffmengen pro g Legierung	Mg äquivalente Wasserstoffmengen pro g Legierung	α
Gew.-%	Mol	cm³	cm³	
0	0	940,0	922,0	1,02
30	0,085	640,0	645,0	0,993
39,8	0,125	645,0	555,0	1,17
40	0,126	777,0		1,40
		786,0	553,0	1,42
		795,0		1,44
50	0,178	567,0	460,0	1,23
		535,0		1,16
55	0,209	183,5	415,0	0,44
58	0,230	80,6	387,0	0,28
		(41,5)		(0,11)
60	0,245	25,6	368,5	0,07
60,7	0,250	27,4	362,0	0,07
		24,0		0,07
70	0,336	14,05	276,5	0,05
73,6	0,375	7,3	243,0	0,03
82	0,500	0	166,0	0
100	1,0	0	0	0

Die aus den entwickelten Wasserstoffmengen berechneten α-Werte sind durch Kreuze in der Fig. 1 kenntlich gemacht. Es ist zu ersehen, daß bei $^2/_8$ Mol Cd die Schutzwirkung der Cd- auf die Mg-Atome sehr viel größer ist als bei kleinerem Cd-Gehalt, daß

[1]) G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **114** (1920), 288.

aber ein vollständiger Schutz noch nicht vorhanden ist. Erst in den Legierungen mit $^4/_8$ Mol Cd und mehr ist dieser Schutz ein vollkommener.

Die Plättchen dieser nicht homogenisierten Legierungen mit mehr als 50% Cd zeigten auf blankem Grunde dunkelgeätzte Fetzen, die sich mit wachsendem Cd-Gehalt vergrößerten und an Zahl zunahmen. Die nicht getemperten Legierungen von 50—80% Cd sind also nicht homogen, sie bestehen aus zwei Kristallarten.

b) Homogenisierte Mischkristalle.

Nach dem Erhitzen der Legierungen von 55—73,6% Cd während 23 Stunden auf 430° in zugeschmolzenen Glasröhren, enthielten sie nur noch geringe Mengen der durch Wasser dunkelgeätzten Kristallart und ziemlich breite, dunkelgeätzte Korngrenzen. Eine vollkommene Homogenisierung war also noch nicht erreicht, dieselbe tritt, wie Hume-Rothery und Rowell[1]) gezeigt haben, erst nach tagelangem Tempern ein.

Die Einwirkung von Methylalkohol wurde sowohl auf die harten als auch auf die weichen, homogenisierten Legierungen untersucht. Die harten waren gewalzte Bleche, die weichen wurden mit der Säge aus den homogenisierten Legierungen herausgeschnitten, ihre Oberfläche war also durch das Sägen gehärtet, das Innere jedoch noch weich. Nach 50—75 Stunden, wenn nicht schon früher, entwickelten die Legierungen keine Wasserstoffbläschen mehr.

Tabelle 2.

Legierung Cd		Gefundene Wasserstoffmenge pro cm^3		Mg äquivalente g Legierung	α
Gew.-%	Mol	hart	weich	cm^3	
55	0,209	127,2		415,0	0,306
			56,9		0,137
58	0,230	78,2		387,0	0,202
			27,2		0,09
60,7	0,250	13,6			0,037
		14,9		362,0	0,041
			0		0
			7,97		0,022
70	0,336	0		276,5	0
73,6	0,375	0	0	243,5	0

[1]) Hume-Rothery u. Rowell, Journ. of the Institut of Metalls 38 (1927), 137.

In der Fig. 2 sind die α-Werte der nicht homogenisierten Legierungen mit liegenden Kreuzen, die der homogenisierten, harten Bleche mit Kreisen und die der homogenisierten, weichen Bleche mit stehenden Kreuzen bezeichnet. Durch die Homogenisierung sind die Mischkristalle zwischen $^2/_8$ und $^4/_8$ Mol Cd wesentlich edler geworden. Der Mischkristall mit $^2/_8$ Mol entwickelt noch ganz geringe Mengen von Wasserstoff. Es ist zu erwarten, daß bei weiterer Homogenisierung desselben, also der vollkommen homogene Mischkristall dieser Zusammensetzung, Wasserstoff nicht mehr entwickeln würde. Auch wie sonst, sind die harten Legierungen etwas reaktionsfähiger als die weichen.

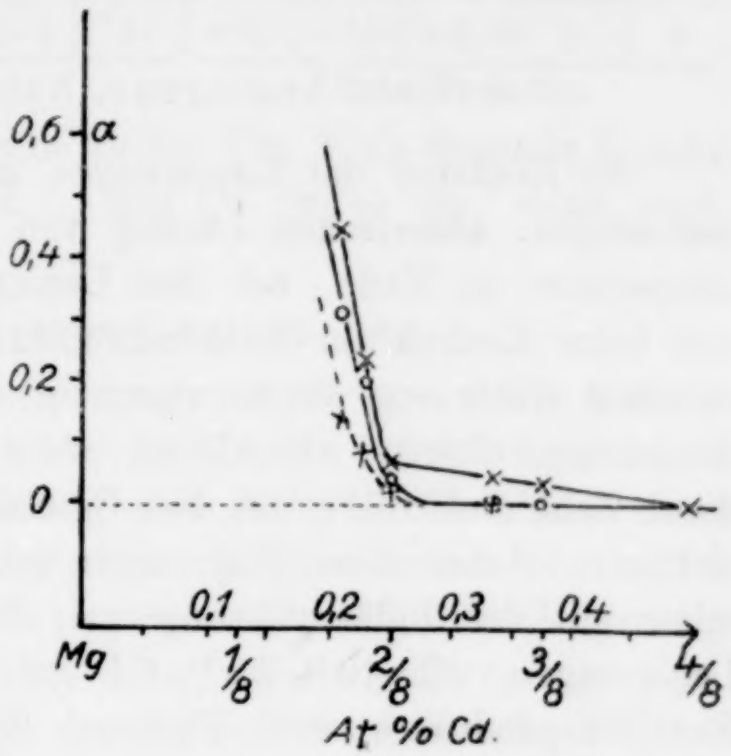


Fig. 2.

II. Die Einwirkung von Äthyljodid in ätherischer Lösung.

Bei der GRIGNARD'schen Reaktion entsteht aus dem Magnesium und Äthyljodid Äthylmagnesiumjodid [$C_2H_5MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$], welches sich aus dem Lösungsmittel als weißer Niederschlag ausscheidet. Cadmium bleibt auch nach 8stündigem Kochen in der ätherischen Jodäthyllösung blank.

Zum Eintreten der GRIGNARD'schen Reaktion ist die Gegenwart von, wenn auch geringer Mengen Jod, notwendig. Daher wurden außer dem Athyljodid 2 mg Jod im Äther gelöst. Bei der Reaktion bildet sich neben dem Äthylmagnesiumjodid (und ähnlichen Organomagnesiumverbindungen) auch in sehr geringer Menge Magnesiumjodid.[1]) Tritt die Reaktion nicht ein, so wird die Lösung durch das Metallplättchen entfärbt, ein weißer Niederschlag bildet sich aber hierbei nicht, und die ätherische Lösung gibt nach dem Verdampfen keinen weißen Rückstand. Hat sich etwas Äthylmagnesiumjodid gebildet, so hinterbleibt nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung ein weißer Rückstand. Quantitative Bestimmungen der α-Werte konnten nicht ausgeführt werden, aber die folgenden Ver-

[1]) MEISENHEIMER, Ber. 61 (1928), 708.

suche zeigen immerhin, daß die homogenisierten Legierungen mit weniger als $^2/_8$ Mol Cd mit Äthyljodid reagieren, während auf die, die mehr als $^2/_8$ Mol Cd enthalten, Äthyljodid nicht einwirkt.

a) Nicht homogene, harte Legierungen.

Die Reaktion der Legierungen mit 0—55% Cd geht mit der jodhaltigen, ätherischen Lösung von Jodäthyl schon bei Zimmertemperatur zu Ende, bei den Legierungen mit 55 und 58% Cd erst beim Kochen am Rückflußkühler. Hierbei werden die Bleche zerstört, Reste von ihnen waren in dem weißen Niederschlag des Reaktionsproduktes als kleine, schwarze Körnchen oder Flitter, deren Zahl und Größe mit dem Cd-Gehalt der Legierungen zunahm, sichtbar. Neben dem Magnesium setzt sich aber auch noch Cadmium mit der Jodäthyllösung um, denn im Reaktionsprodukt der Legierungen mit 40—55% Cd gab, nach der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser, Schwefelammon eine tiefgelbe Färbung.

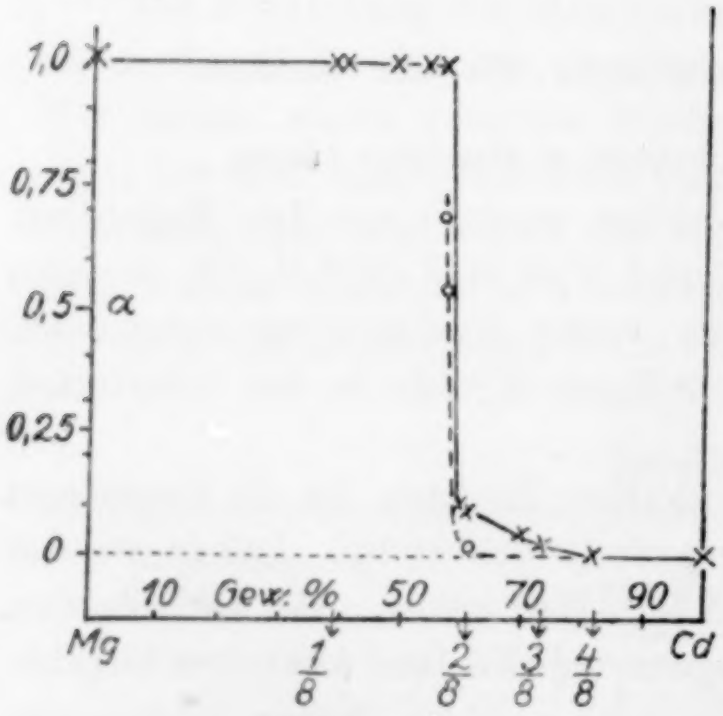


Fig. 3.

Die Legierungen, die mehr als 60,7% ($^2/_8$ Mol) Cd enthalten, wurden durch 6stündiges Kochen am Rückflußkühler mit der jodhaltigen, ätherischen Jodäthyllösung nicht zerstört. Doch bildete sich bei der Einwirkung auf die Legierungen mit 60 bis 73,6% Cd noch in geringer Menge das Äthylmagnesiumjodid, welches beim Abdampfen des Äthers als weißer Rückstand hinterblieb. Auch die Legierung mit 82% Cd ($^4/_8$ Mol) entfärbt die kochende, jodhaltige Äthyljodidlösung, wobei die blanke Oberfläche des Plättchens schwarz wird. Nach Verdampfen des Äthers verbleibt aber kein weißer Rückstand. Die Legierung bildet also kein Äthylmagnesiumjodid. Die Menge des ätherischen Rückstandes wurde gewogen und aus ihm die betreffenden, angenäherten α-Werte ermittelt, die in folgender Tabelle angegeben sind.

Gew.-% Cd	0	40	50	55	58	60,7	70	73,6	82	100
Mol Cd	0	0,126	0,178	0,21	0,23	0,25	0,336	0,375	0,5	1
α	1	>1	>1	>1	1	$\approx 0{,}1$	$\approx 0{,}03$	$\approx 0{,}02$	0	0
	Bleche zerstört.					Bleche erhalten.				

Die α-Werte der Tabelle sind in der Fig. 3 als liegende Kreuze eingetragen. Zwischen $^2/_8$ und $^4/_8$ Mol Cd findet ein, wenn auch geringer Umsatz statt.

b) Homogenisierte Legierungen.

Untersucht wurde eine Legierung mit 58% = 0,230 Mol Cd und mit 60,7% = 0,250 Mol Cd, die 23 Stunden bei 430° getempert waren. Die getemperte Legierung mit 58% Cd in Form eines harten Plättchens zerfiel bei 6stündigem Kochen in der ätherischen Lösung. Der α-Wert ergab sich angenähert zu 0,7. Die Legierung mit 60,7% Cd wurde dagegen bei derselben Behandlung nur grau, und ihr Gewicht nahm infolge der Jodaufnahme um 3—4% zu. Aus der Menge des gebildeten Magnesiumäthyljodids ergab sich ein α-Wert von etwa 0,01. Diese beiden α-Werte sind in der Fig. 3 durch Kreise bezeichnet.

Die Grenze der Einwirkung der ätherischen Jodäthyllösung sowie die des Methylalkohols liegen also beide sehr nahe bei $^2/_8$ Mol Cd.

Dieser Mischkristall erleidet eine Umwandlung, wahrscheinlich bei etwa 120°. Nach einer Mitteilung von Herrn Prof. Dr. G. Grube kann aber das Umwandlungsintervall nur sehr klein sein, so daß die Cd Gehalte der beiden im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalle bei 120° nicht mehr als um $^1/_{100}$ Mol 0,01 Cd verschieden sind. Auch wenn die Umwandlung nicht vollständig verlaufen sollte, so könnte dieser Umstand die Einwirkungsgrenze nicht merklich verändern.

III. Die normalen Verteilungen in einfachen und ineinandergestellten orthohexagonalen Gittern und die Deutung der Einwirkungsgrenzen.

Nimmt man an, daß in den Mischkristallen der Mg–Cd-Legierungen die regellose Verteilung herrscht, so kann man mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung angeben, welcher Bruchteil der Mg-Atome durch die sie umstellenden Cd-Atome vor der Einwirkung des Lösungsmittels geschützt wird.[1]) Ist der Molenbruch der löslichen Komponente, Mg, gleich q, der der unlöslichen, Cd, gleich p, und $s-1$ die Anzahl der unlöslichen Atome, die zum Schutz eines

[1]) G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **107** (1919), 9.

löslichen nötig sind, so errechnet sich α, der Quotient aus der gelösten Menge der löslichen Komponente durch ihre ursprünglich vorhandene Menge, aus folgender Formel:

$$\alpha = \frac{q - \Sigma w}{q}.$$

$$\Sigma w = p^{s-1} q + p^{2s-4} q^2 + p^{3s-7} q^3 + \ldots a + b + \ldots .$$

Die Glieder a und b geben die Schutzwirkungen der Komplexe aufeinander, die schützende Umhüllung eines Komplexes durch andere Komplexe, die nur Cd-Moleküle oder ein Mg-Molekül in zentraler geschützter Stellung enthalten. Für die Mischungen, bei denen die Zahl der Cd-Atome kleiner als die des Magnesiums ist, $p < 0{,}5$, kommt von allen Gliedern der Summe w nur das erste in Betracht. Bis $p = 0{,}5$ kann also α mit guter Annäherung durch folgenden Ausdruck wiedergegeben werden:

$$\alpha = \frac{q - (p^{s-1} q)}{q}.$$

Für den Fall[1]), daß $s = 5$ oder 6, die Zahl der schützenden Cd-Atome also 4 oder 5 ist, ergeben sich nach obiger Formel folgende α-Werte für die Mischungen bis $p = 0{,}5$.

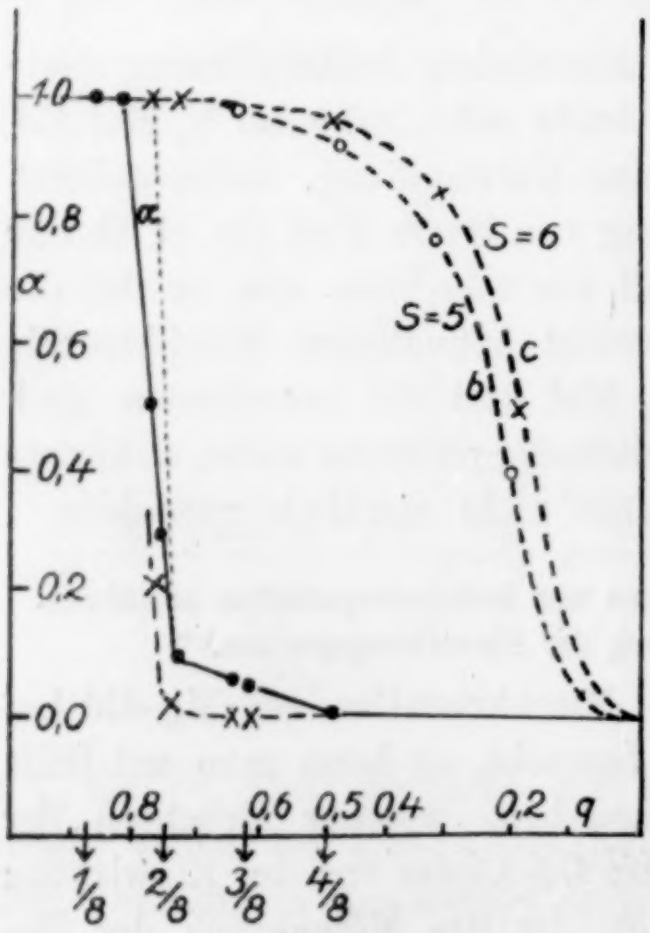


Fig. 4.

p	$s = 5$		$s = 6$	
	$p^{s-1} q$	α	$p^{s-1} q$	α
0,20	0,0013	0,9984	0,0003	0,9996
0,25	0,0029	0,9961	0,0007	0,9990
0,33	0,0082	0,9876	0,0027	0,9960
0,50	0,0312	0,9376	0,0156	0,9688

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, werden bei regelloser Verteilung bis $p = 0{,}5$ die löslichen Mg-Atome noch fast sämtlich durch das Agens herausgelöst.

In Fig. 4 sind auch für p-Werte größer als 0,5 die betreffenden α-Werte durch die Kurven b und c angegeben. Die gebrochene Linie a gibt die gefundenen α-Werte für die Einwirkung von Methylalkohol auf die Mg–Cd-Mischkristalle wieder. Vergleicht man die für die regellose Verteilung berechnete Schutzwirkung des Cadmiums in den Mg–Cd-Mischkri-

[1]) G. Tammann, Z. anorg. Chem. **90** (1914), 297.

stallen mit der wirklich gefundenen, so sieht man, daß die Mischkristalle von $^2/_8$ Mol Cd bis über $^4/_8$ Mol hinaus **sehr viel** widerstandsfähiger gegen ein Agens sind, daß nur das Magnesium in ihnen angreift.

Nimmt man dagegen die normale Verteilung der Mg–Cd Atome im Mischkristallgitter an, so kommt man zu einer plausiblen Deutung der gefundenen Schutzwirkung der Cd-Atome.

Die normale Verteilung zweier Atomarten in einem Raumgitter muß folgenden Bedingungen gehorchen:

a) Die Verteilung beider Atomarten auf den Gittergeraden gleichwertiger Richtungen muß dieselbe sein, Anhäufungen gleicher

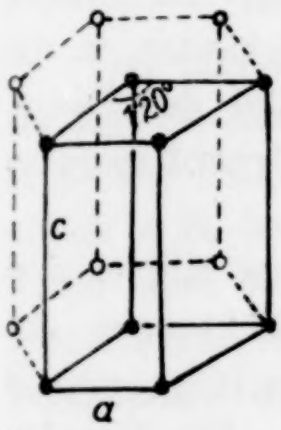


Fig. 5.

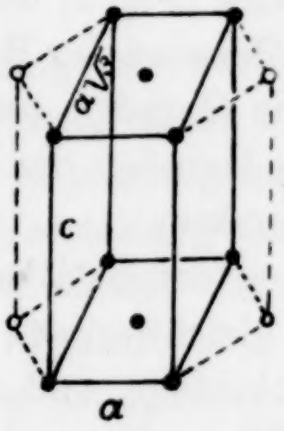


Fig. 6.

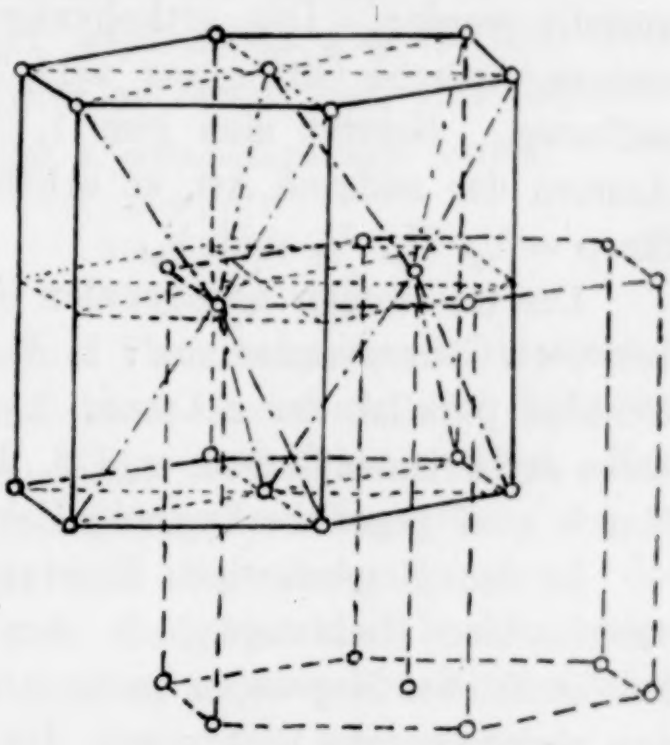


Fig. 7.

Atome, also die Aufeinanderfolge von je zwei, je drei usw. gleichen Atomen auf den Geraden dürfen nicht vorkommen. Die Zahl der Gittergeraden einer Gruppe muß eine minimale sein.

b) Die Durchmischung der beiden Atomarten muß die bestmögliche sein.

Cadmium und Magnesium kristallisieren hexagonal. Das Elementarparallelepiped des einfachen hexagonalen Gitters gibt Fig. 5. Das hexagonale Gitter kann man ferner auffassen als ein Gitter, bestehend aus orthohexagonalen Zellen, von denen eine in Fig. 6 durch vollausgezogene Linien angegeben ist. Das Gitter des Magnesiums und Cadmiums besteht, wie röntgenometrische Untersuchungen gezeigt haben, aus zwei ineinandergestellten einfachen hexagonalen Gittern mit den Parametern: $a = 3{,}22$ Å und $c = 5{,}23$ Å für Mg, sowie $a = 2{,}96$ Å und $c = 5{,}63$ Å für Cd. Die beiden Gitter sind so ineinandergestellt, daß die Punkte des einen abwechselnde, drei-

seitige Prismen des anderen Gitters zentrieren (Fig. 7). Da es bequem ist, sich das hexagonale Gitter aus der orthohexagonalen Zelle aufgebaut zu denken, so ist diese im folgenden zum Aufbau der normalen Verteilungen benutzt worden.

a) Die normalen Verteilungen im einfach orthohexagonalen Gitter.

Die normalen Verteilungen zweier Atomarten im orthohexagonalen Gitter mit den Parametern a und c für $p = m/2^n$ können durch Besetzung der Teilgitter des orthohexagonalen Gitters hergestellt werden. Das orthohexagonale Gitter läßt sich wie jedes andere einfache Gitter aus acht Teilgittern doppelten Parameters aufbauen. Besetzt man nun 1, 2, 3 oder 4 dieser Teilgitter mit Atomen der anderen Art, so erhält man die normalen Verteilungen für $p = {}^1/_8$, ${}^2/_8$, ${}^3/_8$ und ${}^4/_8$.

Die im einfach hexagonalen Gitter (Fig. 5) dichter mit Atomen besetzten Gittergeraden sind: 1. die Geraden der Basiskanten, 2. die Geraden parallel der c-Achse, 3. die Geraden parallel den Diagonalen der Prismenflächen, und 4. die Geraden der Körperdiagonalen (durch zwei gegenüberliegende Eckpunkte).

In den gleichwertigen Richtungen der Basiskanten gibt es drei verschiedene Richtungen, in den gleichwertigen Richtungen der Prismenflächendiagonalen sechs verschiedene, und ebenfalls sechs in den gleichwertigen Richtungen der Körperdiagonalen. Die Geraden parallel der c-Achse haben keine weiteren gleichwertigen Richtungen. Die Gruppe der Geraden einer Richtungsart sollen durch den Buchstaben G, dem die Ziffer obiger Aufzählung als Index beigegeben ist, bezeichnet werden. A bedeutet, daß die Gittergeraden nur mit A-Atomen, B, nur mit B-Atomen besetzt sind, (AB), daß sie abwechselnd mit A- und B-Atomen besetzt sind. Vor den Klammern stehen die Zahlen der Gittergeraden einer Gruppe. Tabelle 3 gibt

Tabelle 3.

p	G_1	G_2	G_3	G_4
${}^1/_8$	$(AB)\,3\,B$	$(AB)\,3\,B$	$(AB)\,3\,B$	$(AB)\,3\,B$
${}^2/_8$	$2(AB)\,2\,B$	$A\,3\,B$	$2(AB)\,2\,B$	$A\;3\,B$
${}^3/_8$	$A\,(AB)\,2\,B$	$3\,(AB)\;B$	$3\,(AB)\,B$	$3\,(AB)\;B$
${}^4/_8$	$A\,2(AB)\;B$	$4\,(AB)$	$A\,2\,(AB)\,B$	$4(AB)$
Symmetrische Verteilungen, deren Durchmischung nicht so gut ist wie die normale.				
${}^4/_8$	$2\,A\,2\,B$	$4(AB)$	$4(AB)$	$4(AB)$
${}^4/_8$	$2(2\,AB)\;2(A\,2\,B)$	$4(AB)$	$4(3\,A\,3\,B)$	$4(3\,A\,3\,B)$

die Besetzung der Gittergeraden in diesen Richtungen bei den normalen Verteilungen von $^1/_8$—$^4/_8$ wieder.

Es sind jedoch noch andere symmetrische Verteilungen denkbar als in Tabelle 4 angegeben, welche der bestmöglichen Durchmischung nicht entsprechen, und ferner noch Verteilungen guter Durchmischung, aber ohne hexagonale Symmetrie.

b) Die normalen Verteilungen im Mg–Cd-Gitter.

Das Magnesiumgitter entsteht aus dem orthohexagonalen Gitter, indem zwei dieser Gitter so ineinandergestellt werden, daß abwechselnde dreiseitige Prismen des einen hexagonalen Gitters durch die Punkte des anderen zentriert werden (vgl. Fig. 7). Die Teilgitter, aus denen sich das Mg-Gitter aufbauen läßt, sind folgende:

Zahl der Teilgitter	Parameter d. orthohexagonalen Gitters
2	$a, a\sqrt{3}, c$
16	$2(a, a\sqrt{3}, c)$
128	$4(a, a\sqrt{3}, c)$.

Die Herstellung der normalen Verteilung zweier Atomarten im Mg–Cd-Mischkristallgitter kann durch Besetzung der Teilgitter eines der beiden orthohexagonalen Gitter ausgeführt werden. Man erhält z. B. bei Herstellung der normalen Verteilung für $p = \frac{1}{2}$ in einem der beiden Gitter die normale Verteilung für $p = \frac{1}{4}$ des ganzen Gitters. Besetzt man aber Teilgitter der beiden orthohexagonalen Gitter mit Atomen einer Art, so entstehen hierbei keine normalen Verteilungen.

Tabelle 4.

p	Gruppen der Gittergeraden gleicher Besetzung in den Richtungen. G_1	G_2	G_3	G_4	G_5
	Bei den normalen Verteilungen.				
$^1/_8$	$(AB)3B$	$A7B$	$2(AB)6B$	$A7B$	$(AB)3B$
$^2/_8$	$A2(AB)5B$	$(AB)B$	$A2(AB)5B$	$(AB)B$	$(A3B)$
$^3/_8$	$A(AB)2B$	$3A5B$	$2A2(AB)4B$	$3A5B$	$3(AB)B$
$^4/_8$	AB	AB	AB	AB	(AB)
	Symmetrische Verteilungen schlechterer Durchmischung.				
$^1/_8$	$2(AB)6B$	$2(AB)6B$	$2(AB)6B$	$2(AB)6B$	$(2A2B)3B$
$^2/_8$	$2A6B$	$(AB)B$	$(AB)B$	$(AB)B$	$(A3B)$
$^3/_8$	$2A2(AB)4B$	$6(AB)2B$	$6(AB)2B$	$6(AB)2B$	$3(2A2B)B$
$^4/_8$	$2A2B$	(AB)	(AB)	(AB)	$(2A2B)$
	Gute Durchmischung, jedoch ohne hexagonale Symmetrie.				
$^2/_8$	$2(AB)2B$	$2A6B$	$(AB)B$	$2(AB)6B$	$A3B$ in einer Richtung $(A2B)$ $(B2A)$ $2B$ in den beiden and. Richt.

In analoger Weise können auch die normalen Verteilungen für $p = m/16$ hergestellt werden.

Die Besetzung der Gittergeraden normaler Verteilungen gibt Tabelle 4. G_1, G_2... bedeuten wieder die Gruppen der Gittergeraden der verschiedenen, oben genannten Richtungen. G_5 bezeichnet eine Gruppe von Gittergeraden, die Atome der beiden einfachen orthohexagonalen Gitter verbinden. Die Gittergeraden dieser Gruppe besitzen drei verschiedene, gleichwertige Richtungen, die Gerade aa' in Fig. 8 gibt eine dieser drei Richtungen an.

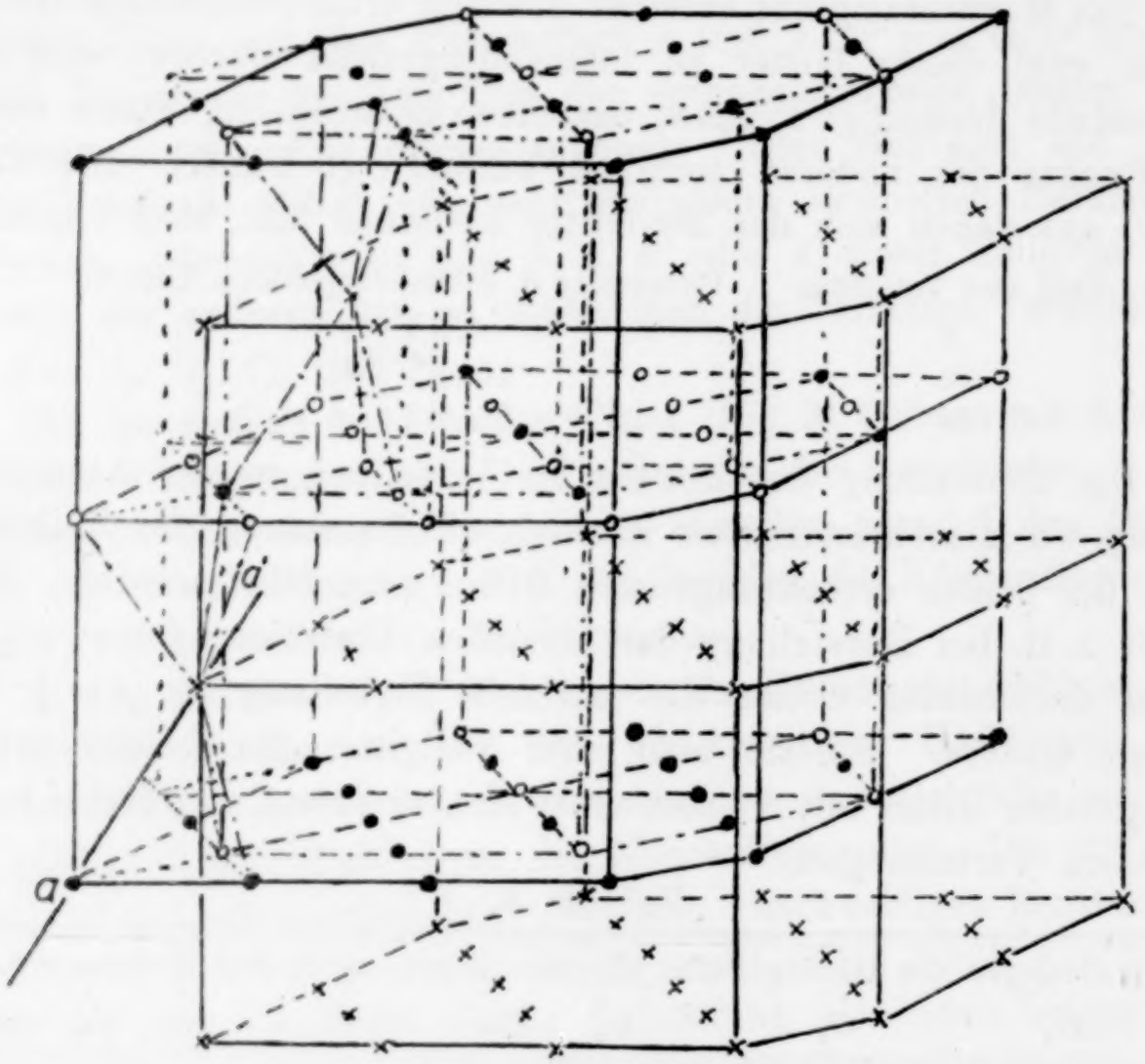


Fig. 8. ● Cd-Atome.

c) Zur Deutung der Einwirkungsgrenzen.

Die normale Verteilung für $^2/_8$ Mol Cd, bei welcher die Einwirkungsgrenze von Methylalkohol und Jodäthyl für die Mg–Cd-Mischkristallreihe liegt, ist in Fig. 8 wiedergegeben. Die Einwirkung eines Agens, welches auf je ein Atom Magnesium wirkt, übersieht man am besten, wenn man sich die Verteilung der Mg- und Cd-Atome auf den dichter besetzten Netzebenen vergegenwärtigt.

Auf eine Basisebene, auf der ein Mg-Atom von 6 Cd-Atomen umgeben ist (vgl. Fig. 9) folgt eine nur mit Mg-Atomen besetzte,

darauf eine, auf der ein Cd-Atom von 6 Mg-Atomen umgeben ist, und sodann wieder eine nur mit Mg-Atomen besetzte Netzebene.

Für die Netzebenen parallel den Prismenflächen I. Stellung gilt folgende Reihenfolge der Besetzungen. Einer Netzebene mit der Besetzung der Fig. 10 folgt eine Ebene, die nur mit Mg-Atomen besetzt ist, darauf eine mit der Besetzung der Fig. 11 und ihr wieder eine nur mit Mg-Atomen besetzte Netzebene.

Basisebene. Prismenebenen I. Stellung.

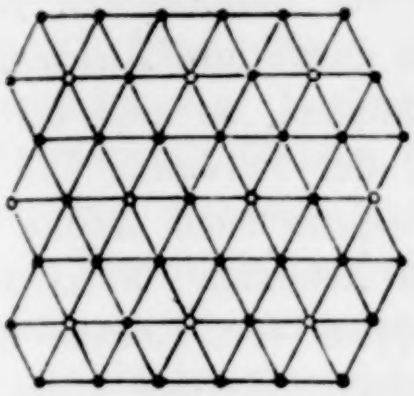


Fig. 9.

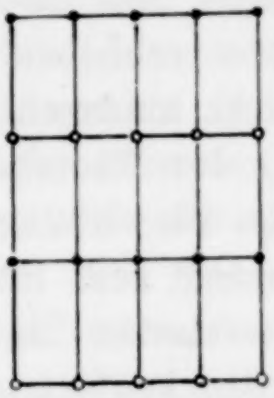


Fig. 10.

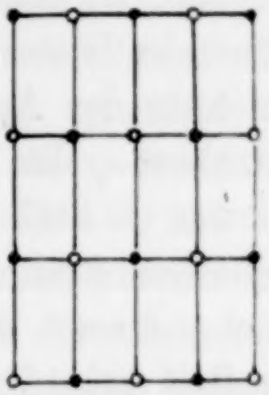


Fig. 11.

· Cd-Atome.

Für die Pyramidenflächen I. Stellung gilt: Einer Netzebene, deren Besetzung der der Fig. 9 ganz ähnlich ist, folgt eine Netzebene, die nur mit Mg-Atomen besetzt ist, ihr eine Ebene, auf der ein Cd-Atom von 6 Mg-Atomen umgeben ist, und dieser wieder eine nur mit Mg-Atomen besetzte Ebene.

Auf den Netzebenen parallel den Flächen des Rhomboeders $(11\bar{2}1)$ ist die Reihenfolge der Atombesetzung der Ebenen dieselbe wie bei den der Basis- oder Pyramidenebenen I. Stellung.

Besetzung der abwechselnden Ebenen der Prismas II. Stellung.

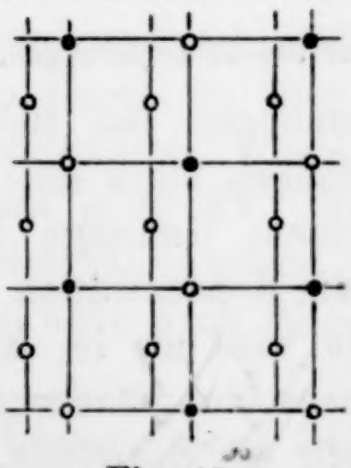


Fig. 12.

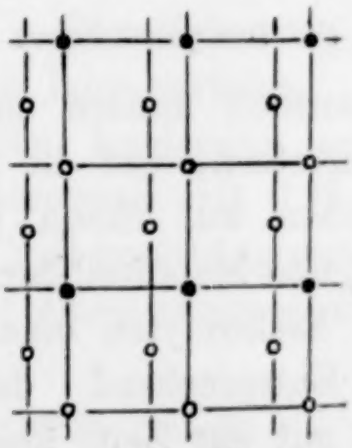


Fig. 13.

Die Besetzungen der Netzebenen parallel den Prismenflächen II. und III. Stellung sind einander ähnlich, es wechseln Netzebenen mit der Besetzung der Figg. 12 und 13 miteinander ab. Für die Netzebenen der Pyramide II. Stellung ergeben sich ähnliche Besetzungen.

Die Besetzung der aufeinanderfolgenden Netzebenen parallel den aufgezählten kristallographischen Ebenen ist also auch in einer Gruppe der Netzebenen sehr verschieden. Ebenen, die nur mit Mg-Atomen besetzt sind, wechseln bei den Basis-, Pyramiden- und Rhomboederebenen mit solchen, auf denen 6 Cd-Atome auf ein Mg-Atom kommen, und parallel den Prismenflächen I. Stellung finden sich Netzebenen, auf denen die Hälfte der Atome Cd-Atome sind.

Nimmt man an, daß bei der Einwirkung eines Agens, welches nur auf Mg-Atome wirkt, die Cd-Atome der bezeichneten Netzebenen im Gitterverbande verbleiben und so durch ihre Maschen die Moleküle des Agens nicht hindurchtreten können, so muß bei den Netzebenen der Basis, des Rhomboeders, der Pyramide und des Prismas I. Stellung die Einwirkung des Agens nach Abbau von höchstens drei Netzebenen zum Stillstand kommen. Netzebenen, welche diesen dichtbesetztesten Hauptgruppen von Ebenen nicht parallel verlaufen, werden keilförmig abgebaut, bis das Agens auf eine der schützenden Netzebenen stößt, wodurch der weitere Angriff des Agens verhindert wird.

Ersetzt man auf der Basis- (Fig. 9), Rhomboeder- oder Pyramidenebene I. Stellung ein oder zwei Cd-Atome durch Mg-Atome, so entsteht bei der Einwirkung des Agens in diesen Ebenen eine Bresche, durch welche die Moleküle des Agens zu den Mg-reichen Netzebenen gelangen können. Dasselbe gilt für die Netzebenen des Prismas I. Stellung. Man ersieht, daß schon ein geringer Überschuß von Mg-Atomen über $^3/_4$ Mol Magnesium das Gitter der Einwirkung des Agens zugänglich macht.

IV. Die galvanischen Spannungen der Mg–Cd-Legierungen.

Bekanntlich ändern sich die Spannungen von Metallen, die Wasser zersetzen, und die ihrer Legierungen stark mit der Zeit.[1]) Es entstehen auf ihnen graue Schichten, Gemenge von Oxydhydraten[2]) und Metallteilchen, in denen die Konzentration der Ionenarten des Elektrolyten eine andere sein wird als im Elektrolyten selbst. Entsprechend der Zusammensetzungsänderung dieser Schichten mit der Zeit, ändert sich auch die Spannung. Bei den Mg–Cd-Legierungen wird dieses Potential mit der Zeit edler, und es stellt sich allmählich ein von der Zeit unabhängiges Potential

---

[1]) N. Puschin, Z. anorg. Chem. **56** (1908), 1.

[2]) Vgl. auch G. Lemoine, Compt. rend. **129**, S. 281.

ein, daß sich im Mittel 20 Stunden und länger unveränderlich erhält und dann langsam oder schnell zu edleren Werten absinkt.

Auf die Zusammensetzung der grauen Schichten sind die Versuchsbedingungen von großem Einfluß, daher sind diese im folgenden genauer angegeben. Bestimmt wurden die Spannungen der Ketten: $Cd/1\,n\,MgSO_4/Cd_xMg_{1-x}$. Die Elektroden wurden stets ganz eingetaucht, da nur halb eingetauchte Elektroden infolge der Berührung der Luft mit dem Elektrolyten sich an der Grenzschicht schneller lösen und unedlere Potentiale zeigen. Nach Wl. Kistiakowsky[1]) kann dieser Unterschied bis zu 0,2 Volt wachsen. Die Spannungen der Legierungen[2]) wurden stets gegen gewalzte Cd-Elektroden mit frischer Oberfläche gemessen, da Ketten, deren Cd-Elektroden mehrere Male gebraucht waren, um 50—60 MV unedlere Potentiale zeigten. Da die Kompensationsmethode zur Messung der Spannungen solcher Ketten, bei denen die Elektroden sich mit Häuten überziehen, nicht günstig ist, weil bei der Messung der stationäre Zustand zwischen der Haut und dem Metall gestört wird, so wurde die Spannung elektrometrisch bestimmt unter Verwendung der Nadelschaltung. Ein Skalenteilstrich entsprach 2,5 Millivolt.

Wenn die Elektroden rotierten[3]) oder blank[4]) waren, stellten sich unedlere Anfangspotentiale ein als bei ruhenden oder längere Zeit an der Luft gelegenen Elektroden. Die mit der Zeit sich einstellenden, unveränderlichen Potentiale wurden von diesen Bedingungen nicht beeinflußt.

Die Spannungen der Ketten wurden 2 Minuten nach dem Eintauchen der Elektroden zuerst gemessen, dann im Verlauf der Zeit erst häufiger, und schließlich seltener. Die Spannung mancher Legierungen wurde bis über 100 Stunden lang verfolgt.

Die konstanten Werte für dieselbe Legierung schwankten höchstens um $\pm$ 10 MV. Bei den Legierungen mit 0,25—0,5 Mol Cd stellte sich häufig zuerst ein von der Zeit unabhängiges Potential ein, welches aber nach längerer Zeit auf einen zweiten, wieder un-

---

[1]) Wl. Kistiakowsky, Z. Elektrochem. 14 (1908), 113—21.

[2]) Die Legierungen waren wie oben beschrieben hergestellt, verwandt wurde Cadmium „Kahlbaum“ und ein Magnesium aus Bitterfeld mit folgenden Beimengungen: Si = 0,03%, Fe = 0,01%, Mn = 0,12% und Spuren von Aluminium.

[3]) Wl. Kistiakowsky, l. c.

[4]) R. Kremann u. R. Müller, Z. Metallkunde 12 (1920), 303.

veränderlichen, edleren Wert abfiel. Das erste dieser Potentiale entsprach in der Regel dem Magnesiumpotential.

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung ist bei den Legierungen von 0—0,25 Mol Cd am größten, bei ihnen wird der konstante Spannungswert erheblich schneller erreicht als bei den Legierungen mit mehr als 0,25 Mol Cd. Die Legierungen von 0,25—0,5 Mol Cd zersetzen die $MgSO_4$-Lösung nur sehr langsam, bei den Legierungen mit mehr als 0,5 Mol ist dagegen die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung wieder größer.

Die Einstellung eines edleren Potentials mit der Zeit tritt nicht nur bei den Mg–Cd-Legierungen auf, sondern auch bei denen des Mg mit Hg, Zn, Pb, Bi und Al.[1])

a) Die Spannungs-Zeit-Kurven.

Es sind zwei verschiedene Arten von Spannungs-Zeit-Kurven zu unterscheiden. Bei den Legierungen unter 0,5 Mol Cd sinkt das Potential von unedleren Werten auf edlere ab, bleibt eine Zeitlang konstant, um dann wieder abzusinken (vgl. Fig. 14). Bei den Legierungen mit mehr als 0,5 Mol Cd steigt das Potential zuerst zu unedleren Werten an, erreicht ein Maximum und nähert sich dann asymptotisch einem konstanten Wert, der meistens in weiteren 20 bis 30 Stunden sich kaum ändert (Fig. 15).

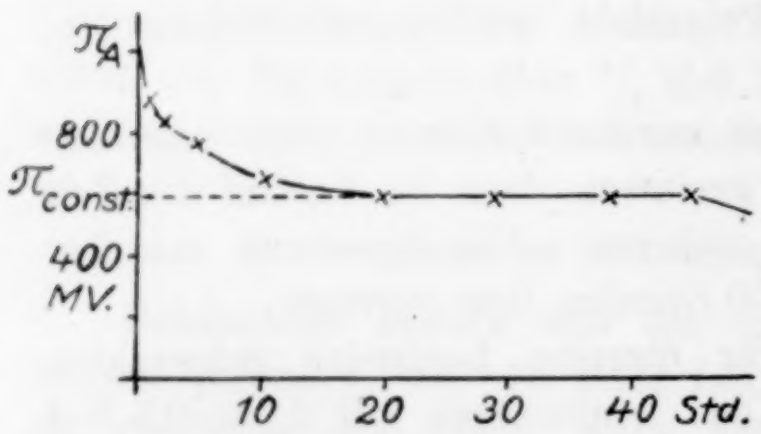


Fig. 14.

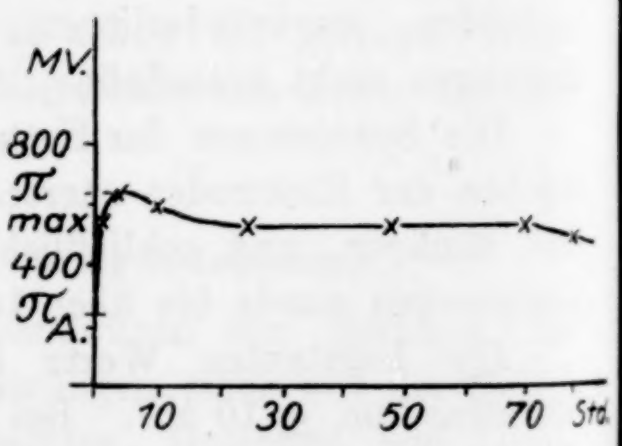


Fig. 15.

In den folgenden Tabellen sind die Anfangspotentiale π_A, die eine Zeitlang unveränderlichen Potentiale $\pi_{konst.}$, und bei den Legierungen mit mehr als 0,5 Mol Cd die Maximal-Potentiale $\pi_{max.}$ (Fig. 15) angeführt. Ferner noch die Zeit bis zur Einstellung der konstanten Spannungen und ihre Zeitdauer.

[1]) R. Kremann, III. Abschnitt des I. Teiles des II. Bandes der Metallographie von W. Guertler, Berlin, Verlag Gebr. Borntträger 1921.

1. $Cd/1\,n\text{-}MgSO_4/Cd_xMg_{1-x}$ bis 0,5 Mol Cd, nicht homogenisierte Legierungen.

Legierung Cd		An-fangs-Poten-tial	Konst. Poten-tial	Zeit bis zur Einstellung der konst. Spannung	Zeitliche Dauer der konstanten Spannung	
Gew.-%	Mol	MV	MV	Stdn.	Stdn.	
0	0	913	740	10	nach 16 Stdn. noch konst.	hart
		914	760	30	—	,,
		—	750	20	nach 25 Stdn. noch konst.	,,
30	0,085	917	738	3	nach 5 Stdn. noch konst.	hart
40	0,126	—	760	4	,, 4 ,, ,, ,,	,,
50	0,178	927	755	1	7	,,
55	0,209	1355	626	32	6	,,
			588	45	nach 32 Stdn. noch konst.	
		947	626	22	,, 40 ,, ,, ,,	,,
58	0,230	973	620	42	,, 20 ,, ,, ,,	weich
60	0,245	853	604	29	nach 73 Stdn. noch konst.	hart
		992	580	20	50	,,
		964	740	4	4	weich
			670	45	nach 31 Stdn. noch konst.	
70	0,336	777	743	2	7	,,
			585	46	nach 20 Stdn. noch konst.	
73,6	0,375	592	732	6	26	hart
			586	103	nach 20 Stdn. noch konst.	
80	0,464	672	578	4	7	weich
82	0,50	684	660	9	10	hart
			630	27	12	
			560	97	nach 25 Stdn. noch konst.	
			605	65	,, 10 ,, ,, ,,	
Homogenisierte, harte Legierungen.						
55	0,209	840	565	15	20	
58	0,230	812	573	28	20	
60,7	0,250	833	573	25	25	
82	0,500	538	565	26	30	

2. $Cd/1\,n\text{-}MgSO_4/Cd_xMg_{1-x}$ über 0,5 Mol Cd.

Legierung Cd		An-fangs-Poten-tial π_A	Maxi-mal-Poten-tial $\pi_{max.}$	Konst. Poten-tial $\pi_{konst.}$	Zeit bis zur Einstellung der konst. Spannung	Zeitliche Dauer der konstanten Spannung	
Gew.-%	Mol	MV	MV	MV	Stdn.	Stdn.	
Nicht homogene, harte Legierungen.							
82	0,500	684	753	630	27	12	
				560	97	nach 25 Stdn. noch konst.	
83,4	0,52	566	597	478	23	,, 50 ,, ,, ,,	
85	0,55	573	630	464	32	16	
86,5	0,58	524	573	472	58	14	
88,3	0,62	575	611	482	40	nach 30 Stdn. noch konst.	
90,3	0,667	575	610	470	68	,, 6 ,, ,, ,,	
93,3	0,75	475	569	467	31	,, 23 ,, ,, ,,	
94,8	0,80	319	526	455	30	,, 23 ,, ,, ,,	
97,7	0,90	110	477	469	10	,, 14 ,, ,, ,,	

Legierung Cd		Anfangs-Potential π_A	Maximal-Potential $\pi_{max.}$	Konst. Potential π_{konst}	Zeit bis zur Einstellung der konst. Spannung	Zeitliche Dauer der konstanten Spannung	
Gew.-%	Mol.	MV	MV	MV	Stdn.	Stdn.	
			Homogenisierte Legierungen.				
82	0,50	538	644	565	26	30	hart
83,4	0,52	694	741	543	—	—	weich
85	0,55	475	608	520	46	30	hart
86,5	0,58	—	—	540	—	—	weich
88,3	0,62	580	624	542	54	nach 20 Stdn. noch konst.	„
90,3	0,667	(667)	—	542	54	„ 16 „ „ „	„
		—	627	550	50	—	hart
93,3	0,75	115	590	509	46	nach 26 Stdn. noch konst.	weich
94,8	0,80	130	613	512	54	„ 20 „ „ „	„
		75	558	495	44	„ 25 „ „ „	hart

Die homogenisierten Legierungen waren 60 Stunden lang 50° unterhalb der Temperatur des Schmelzbeginns in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt worden.

Die Potentiale der harten und weichen Bleche unterschieden sich kaum, zuweilen waren die harten Bleche sogar um 10—20 MV edler als die weichen, weil der Sitz der elektromotorischen Kraft in der grauen Oxyd-Hydrat-Schicht liegt.

b) Die Spannungskonzentrationslinie und ihre Beziehungen zur Feinstruktur der Legierungen.

Nach G. Grube[1]) bilden Mg und Cd bei ihrer Kristallisation eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. In dieser Mischkristallreihe tritt bei 0,5 Mol Cd eine Umwandlung ein, die sich etwa über das Gebiet von 0,2—0,6 Mol Cd erstreckt. Durch eine sehr eingehende Untersuchung haben Hume-Rothery und Rowell[2]) den Nachweis führen können, daß bei der Kristallisation der Legierungen zwischen 0,6 und 0,73 Mol Cd, also in einem Konzentrationsintervall von 6%, eine Mischungslücke auftritt, in deren Mitte eine Kristallart singulärer Zusammensetzung, Cd_2Mg, liegt. Danach würde das Zustandsdiagramm der Mg–Cd-Legierungen etwa durch Fig. 16 wiedergegeben werden. Die Umwandlungskurve der β- in die β'-Mischkristalle hat bei 0,5 Mol Cd ein Maximum, bei anderen Zusammensetzungen sind sowohl von G. Grube als auch von Hume-Rothery und Rowell Umwandlungsintervalle gefunden. Das mikroskopische Bild der Legierungen zwischen 0,2 und 0,24 Mol Cd aber

[1]) G. Grube, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 72.

[2]) Hume-Rothery u. Rowell, Journ. of the Institute of Metals **38** (1927), 137.

zeigte nicht zwei Kristallarten, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß durch Ätzen des gesättigten β- und β'-Mischkristalls eine merkliche Differenz ihrer Ätzflächen nicht hervortritt.

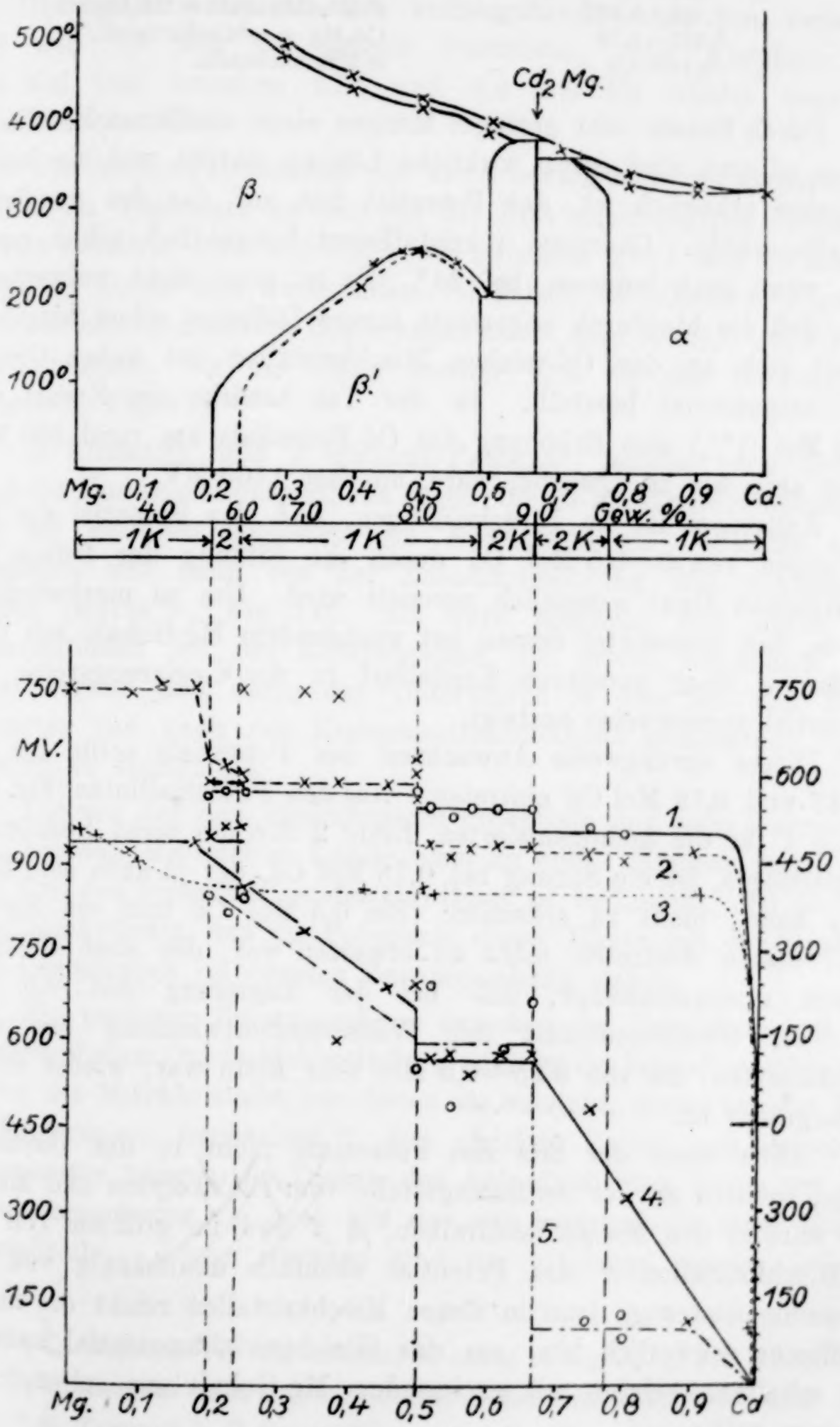


Fig. 16 und 17.

In der Mg–Cd-Reihe sind folgende Gebiete zu unterscheiden:

von	0—0,2	Mol	Cd	β-Mischkristalle,
„	0,2—0,24	„	„	β- + β'-Mischkristalle,
„	0,24—0,6	„	„	β'-Mischkristalle,
„	0,6—0,667	„	„	β'-Mischkristall + Cd_2Mg,
„	0,667—0,78	„	„	Cd_2Mg + α-Mischkristall,
„	0,78—1,0	„	„	α-Mischkristalle.

Durch Zusatz sehr geringer Mengen eines unedleren Metalls zu einem edleren wird, wenn wirkliche Lösung eintritt und die innere Diffusion erheblich ist, das Potential fast auf das des unedleren Metalls erhöht. Cadmium rekristallisiert bekanntlich schon merklich, wenn auch langsam, bei 20°. Es ist aber nicht wahrscheinlich, daß die hierdurch angezeigte innere Diffusion schon hinreicht, damit sich an den Cd-reichen Mischkristallen das wahre Gleichgewichtspotential herstellt. In der Tat bewirkt ein Zusatz von 0,05 Mol (1%) eine Erhöhung des Cd-Potentials um rund 500 MV, nicht aber wie zu erwarten wäre, um fast 1100 MV.

Außerdem ist zu berücksichtigen, daß das Potential der Legierungen von 0—0,5 Mol Cd durch die Bildung der früher beschriebenen Haut wesentlich veredelt wird. Um so merkwürdiger ist es, daß ungeachtet dessen bei wachsendem Mg-Gehalt mit dem Auftreten einer unedleren Kristallart in der Legierungsreihe das Potential sprungweise ansteigt.

Dieses sprungweise Anwachsen des Potentials sollte bei 0,2, 0,667 und 0,78 Mol Cd eintreten. Auf den Potentiallinien (Fig. 17), Linie 1 für die homogenisierten, Linie 2 für die nicht homogenen Legierungen, ist ein Sprung bei 0,78 Mol Cd, der ja auch sehr klein sein kann, nicht zu erkennen. Bei 0,5 Mol Cd tritt ein Sprung ein, dessen Auftreten nicht zu erwarten war, der aber vielleicht damit zusammenhängt, daß bei der Legierung mit 0,5 Mol Cd die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung aus dem Elektrolyten, die von 0,25—0,5 Mol sehr klein war, wieder erheblich größer ist.

Auch wenn der Sitz des Potentials nicht in der Oxydhaut läge, sondern an der Berührungsstelle vom Elektrolyten und Metall, so wäre in den Mischkristallreihen, β, β' und im größten Teil der α-Mischkristallreihe, das Potential ebenfalls unabhängig von der Zusammensetzung, denn in diesen Mischkristallen reicht die innere Diffusion schwerlich hin, um das Gleichgewichtspotential aufrecht zu erhalten, welches mit wachsendem Mg-Gehalt nur schwach ansteigen sollte.

G. Petrenko und G. Wingorow[1]) haben nach der Kompensationsmethode die Spannungen der Mg–Cd-Legierungen gegen Mg in einer 1n-$MgSO_4$-Lösung gemessen und fanden in Übereinstimmung mit den vorhergehenden Angaben zwischen 0,2 und 0,5 Mol Cd gleiche Potentiale, eine Abnahme bei 0,5 Mol und zwischen 0,55 und 0,8 Mol Cd wieder ungefähr gleiche Potentiale.

Die Anfangspotentiale der nicht homogenisierten Legierungen sinken im Gegensatz zu den von der Zeit unabhängigen Potentialwerten zwischen 0,25 und 0,5, sowie zwischen 0,667 und 1,0 Mol Cd ungefähr linear mit wachsendem Cd-Gehalt ab (Kurve 4, Fig. 17). Bei den homogenisierten Legierungen findet man von 1,0—0,667 Mol Cd Potentiale, die nur etwas unedler sind als das Cd-Potential (Kurve 5, Fig. 17).

R. Kremann und J. Gmachl-Pammer[2]) fanden beim Messen nach der Kompensationsmethode gegen eine Cd-Elektrode Spannungen, die bei geringen Zusätzen von Magnesium zu Cadmium stark anstiegen und dann von der Zusammensetzung fast unabhängig waren (Kurve 3, Fig. 17). Es wäre möglich, daß durch die Polarisationen bei der Kompensation die ersten Oxydhäute entfernt werden und darin der Unterschied in den mit den Elektrometer und nach der Kompensationsmethode gemessenen Spannungen zu suchen ist.

Die von der Zeit unabhängigen Potentiale sind beim Magnesium und bei den Mg-reichen Legierungen zu edel. Hieraus folgt, daß der Sitz des Potentials in der Oxydhaut zu suchen ist. Es ist nun sehr merkwürdig, daß die Potentiale dieser Häute mit der Struktur der Legierungen im engsten Zusammenhang stehen.

Ein analoger Zusammenhang zwischen der Durchlässigkeit für Sauerstoff einer Oxydschicht mit der Änderung der kristallographischen Form der Mischkristalle, aus denen sie entsteht, wurde bei den Fe–Ni-Legierungen beobachtet.[3]) Bei gleichen Zeiten und derselben Temperatur hängen die Dicken der Anlaufschichten linear von der Zusammensetzung ab, doch gilt das nur innerhalb je einer Mischkristallreihe. Diese Geraden sind am stärksten geneigt in der

---

[1]) G. Wingorow u. G. Petrenko, Z. anorg. u. allg. Chem. **150** (1925), 254.

[2]) R. Kremann u. J. Gmachl-Pammer, Z. Metallkunde **12** (1920), 360.

[3]) G. Tammann u. G. Siebel, Z. anorg. u. allg. Chem. **148** (1925), 306 u. 307.

eisenreichen α-Mischkristallreihe, schwächer in der der γ-Eisen-Mischkristalle, und wieder stärker geneigt in der Reihe der α-Nickel-Mischkristalle.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Rat Prof. Dr. G. Tammann für die Anregung und sein stetes förderndes Interesse an der Ausführung vorliegender Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, *Physikalisch-chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. November 1928.

Zur Kenntnis des Systems Eisenoxyd-Wasser.

Von Gustav F. Hüttig und Harry Garside.

Mit 8 Figuren und einem Debyeogramm im Text.

1. Problemstellung. Wir haben unsere Untersuchungen der Systeme Metalloxyd-Wasser[1]) auf das System Eisen-(3)-oxyd-Wasser ausgedehnt. Außer den endgültigen Gleichgewichten, die sich bei diesem System unter den verschiedenen Umständen einstellen, interessierte hier vor allem auch die viel weitschichtigere Frage nach den mannigfaltigen Wegen des Alterns, die zu dem schließlichen Gleichgewicht führen. Zur Charakteristik der einzelnen, auf diesen Alterungswegen liegenden Zustände wurden außer Messungen des Wasserdampfdruckes und röntgenspektroskopischen Aufnahmen, diesmal auch Bestimmungen von spezifischen Wärmen, chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten, Lösungsgeschwindigkeiten und katalytischen Eigenschaften herangezogen.

2. Die untersuchten Präparate. Gruppe A. Präparate, die durch Fällung einer wäßrigen Eisen(3)-Chloridlösung mit Ammoniak entstanden sind:

Von dem E. Merck'schen kristallisierten Eisenchlorid wurde ein Mol mit Wasser versetzt, hierzu 100 cm^3 einer salzsauren Lösung von der Dichte d = 1,19 zugesetzt und die gesamte Flüssigkeit mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt (= Lösung a). Außerdem wurde eine wäßrige Lösung, die 1 Mol Ammoniumchlorid in einem Liter enthielt (= Lösung b) und eine dritte Lösung, die aus 5%-igem wäßrigen Ammoniak bestand (= Lösung c), hergestellt. Die Fällung wurde in einzelnen Partien folgendermaßen vorgenommen: 50 cm^3 der Lösung a wurden mit 50 cm^3 der Lösung b vermischt und dann das gesamte Volumen durch Wasserzusatz auf 1000 cm^3 gebracht. Dann wurde diese Flüssigkeit auf 70° erwärmt und die Lösung c tropfenweise unter ständigem Umrühren zugesetzt, bis eben ein geringfügiger Überschuß von Ammoniak vorhanden war. Die über dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit wurde abgegossen und der Rückstand zwei bis dreimal mit einem halben Liter Wasser von etwa 50°C dekantiert. Schließlich wurde der Niederschlag auf ein Membranfilter gebracht, gut abgesaugt, dann wieder vom Filter losgelöst, mit einem halben

[1]) Vgl. G. F. Hüttig u. E. v. Wittgenstein, „Zur Kenntnis des Systems Aluminiumoxyd-Wasser", Z. anorg. u. allg. Chem. 171 (1928), 323 und die dort zitierten früheren Untersuchungen.

Liter Wasser von etwa 50°C neuerdings aufgeschlämmt und wieder filtriert. Dieses Aufschlämmen und Filtrieren wurde fünf- bis sechsmal wiederholt. Das Waschwasser gab zuletzt mit salpetersaurer Silbernitratlösung nicht mehr die mindesten Anzeichen einer Trübung. Eine Analyse des Präparates ergab einen Chlorgehalt von 0,12%.[1])

Sind mehrere Portionen auf diese Weise hergestellt worden, so wurden diese vereinigt und etwa sechs Stunden an der Luft getrocknet, nachher innig verrieben und bei 30° etwa sechs Stunden weiter getrocknet. Das so erhaltene

Präparat A_1 hatte die Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 3{,}721\ H_2O$. Zwecks Untersuchung der Alterungserscheinungen wurde jedes Präparat in ein Reagenzglas eingeschmolzen und beiseite gestellt, so daß der Gesamtgehalt des Wassers unverändert blieb.

Präparat A_2 ist aus einem Teil des Präparates A_1 entstanden, indem das letztere Präparat abermals fünf Stunden bei 30° weiter getrocknet wurde. Es hatte nach dieser Behandlung die Zusammensetzung: $Fe_2O_3 \cdot 2{,}247\ H_2O$.

Präparat A_3 ist aus einem Teil des Präparates A_2 entstanden, indem das letztere Präparat abermals fünf Stunden bei 30° weiter getrocknet wurde. Es hatte nach dieser Behandlung die Zusammensetzung: $Fe_2O_3 \cdot 1{,}233\ H_2O$.

Präparat A_4 ist aus einem Teil des Präparates A_3 entstanden, indem das letztere Präparat im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd auf 40° erwärmt wurde. Die Zusammensetzung war dann: $Fe_2O_3 \cdot 0{,}237\ H_2O$.

Eine in gleicher Weise, aber unabhängig von der vorigen, entstandene Reihe von Präparaten hatte die folgende Zusammensetzung:

Präparat A'_1: $Fe_2O_3 \cdot 1{,}335\ H_2O$,
Präparat A'_2: $Fe_2O_3 \cdot 1{,}005\ H_2O$,
Präparat A'_3: $Fe_2O_3 \cdot 0{,}733\ H_2O$.

Gruppe B: Natürliche Mineralien: Präparat B_1: „Goethit“ aus Přibram in Böhmen. Die qualitative Analyse ergab außer eines sehr geringfügigen Mangangehaltes nur Fe_2O_3 und H_2O als Bestandteile. Dieses Mineral löst sich vollständig in 20% kochender Salzsäure. Aus dem Glühverluste berechnet sich die Zusammensetzung: $Fe_2O_3 \cdot 0{,}992\ H_2O$.

Präparat B_2: „Rubinglimmer“ aus Siegen. Die Identität wurde lediglich durch mineralogischen Vergleich festgestellt.

---

[1]) Über die Darstellung von chloridfreien kolloidalem Eisenoxyd vgl. a. die Arbeitsvorschrift von C. Harvey Sorum, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 1263—67.

Gruppe C: Versuche zur Herstellung eines möglichst wasserfreien aktiven Eisenoxyds: Das durch vorsichtiges Entwässern von Eisenoxydhydraten entstehende Eisenoxyd unterschied sich in seinen Eigenschaften von dem geglühten kristallisierten Eisenoxyd. Das erstere ist viel reaktionsfähiger und katalytisch wirksamer und geht unter starker Wärmeentwicklung (Verglühen) in das kristallisierte Eisenoxyd über.[1]) Es war uns wichtig ein solches möglichst wasserfreies Präparat herzustellen und dann die Eigenschaften in gleicher Weise wie an den übrigen Präparaten zu bestimmen.

Versuche an dem Präparat A_1: Die Bemühungen, eine Entwässerung im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur zu bewerkstelligen, führten auch während einer auf 18 Tage ausgedehnten Trocknungszeit zu keinem Endpunkt. Der Wassergehalt betrug am

			1.		2.		3.		4.	Tage	ber. auf 1 Mol Fe_2O_3
			3,2		1,950		1,234		1,20	Mole H_2O	
5.	6.	7.	8.	10.	11.	13.	14.	15.	18.	Tage	
1,170	1,152	1,136	1,114	1,09	1,08	1,07	1,05	1,045	1,04	Mole H_2O	
bei Zimmertemp. im Vacuum über Phosphorpentoxyd											

Es hat den Anschein, daß dieses Präparat auf diese Weise getrocknet, sich einem Grenzwert $Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ nähert.

Behandelt man das Präparat A_1 während zweier Tage mit Aceton, das über Caliumchlorid getrocknet wurde, so gelangt man zu einem Produkt von der Zusammenetzung: $Fe_2O_3 \cdot 0{,}610\ H_2O$.

Das Präparat A_1 wurde mehrere Male in trockenem verflüssigten Ammoniak ausgeschüttelt und verblieb während 12 Stunden im Vacuumexsiccator. Es hatte hierauf die Zusammensetzung: $Fe_2O_3 \cdot 0{,}585\ H_2O$, also praktisch die gleiche Zusammensetzung wie nach dem Ausschütteln mit Aceton. Dieses durch Extrahieren mit NH_3 hergestellte Präparat zersetzte lebhafter Wasserstoffsuperoxyd und verglühte auch lebhafter, wie die übrigen Präparate. Bei diesen Extraktionsversuchen mit Ammoniak konnten keine Anhaltspunkte gewonnen werden, die auf eine chemische Verbindung zwischen Fe_2O_3 und NH_3 hätten schließen lassen.

Das Präparat A_1 wurde im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd auf 200 bis 250° erhitzt und hatte dann eine Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 0{,}145\,H_2O$. Trotz der hohen Temperatur ist dieses Präparat leicht löslich in Salzsäure und verglüht beim Erhitzen.

[1]) Vgl. J. Böhm, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 217.

Sublimiertes Eisenchlorid wurde in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung wurde, unter peinlichstem Fernhalten von Wasser, mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Es entsteht sofort eine hellgelbe Fällung[1]), die rasch nachdunkelt. Gleichzeitig scheidet sich Ammoniumchlorid aus. Dieses, sowie der Alkohol sind aus dem Präparat schwer zu entfernen. Nach einer Angabe von Gay-Lussac läßt sich durch Überleiten von trockenem Sauerstoff über trockenes Eisen-(3)-chlorid unter Chlorabscheidung Eisenoxyd darstellen. Wir haben uns überzeugen müssen, daß diese Umsetzung keineswegs quantitativ ist, da die Umsetzungstemperatur dieser Reaktion oberhalb der Sublimationstemperatur des Eisen-(3)-chlorids liegt. Eine Trennung des erhaltenen Produktes durch Auflösen des unveränderten Eisenchlorids in Alkohol führt zu Eisenoxyd, aus dem sich der Alkohol schwer entfernen läßt. Da aber kristallisiertes Eisenoxyd diese Eigenschaften nicht zeigt, wird es sich auch hier noch um aktives Eisenoxyd handeln.

Zusammenfassend läßt sich aus diesen Versuchen folgern, daß es zwar möglich ist, aktives Eisenoxyd ziemlich weitgehend wasserfrei darzustellen (unser wasserärmstes Präparat hatte nur 1,6% H_2O), daß aber ein vollständiger Wasserentzug ohne eine Kristallisation und damit ein Inaktivwerden des zurückbleibenden Eisenoxyds bis jetzt nicht möglich war.

Das für die weiteren Untersuchungen verwendete Präparat C_1 ist durch Trocknen an der Luft bei 60° entstanden. Die Präparate C_2, C_3 und C_4 sind durch Entwässern im Vacuum über Phosphorpentoxyd bei etwa 200° entstanden.

3. Die experimentellen Anordnungen. a) Die Anordnung und die Auswertung der Dampfdruckmessungen ist bereits mehrfach beschrieben worden (vgl. Fußnote 1, Abschn. 1).

b) Auch die Versuchsanordnung zur Messung der spezifischen Wärmen ist bereits früher[2]) beschrieben worden. Der maximale Fehler bei den Angaben der spezifischen Wärmen kann 0,3% des angegebenen Wertes betragen. Er ist erheblich geringer, wenn man unter Verzicht auf den absoluten Wert die spezifischen Wärmen untereinander vergleicht.

c) Um einen Vergleich der katalytischen Wirksamkeit der einzelnen Präparate untereinander zu erhalten, wurde für jedes einzelne Präparat die Anzahl Minuten ($= \alpha$) bestimmt, die erforderlich ist, um aus einer Wasserstoffperoxydlösung unter stets gleichbleibenden Umständen 100 cm³ Sauerstoff zu

[1]) Über eine gelbe Modifikation des Eisen-(3)-hydroxyds vgl. S. Veil, Compt. rend. 186, 753—55.

[2]) G. F. Hüttig und H. Wehling, Kolloidchem. Beihefte „Ambronn-Festschrift" (1926) S. 355, Abschn. 3, 4 und 5.

entwickeln. Zu diesem Zwecke wurde von dem jeweils zu untersuchenden Präparat so viel abgewogen, daß der Gehalt an Fe_2O_3 stets 0,200 g betrug. Diese Einwage wurde in einen etwa 250 cm^3 fassenden Rundkolben eingeführt und mit 50 cm^3 Wasser gut aufgeschlämmt. Der Hals des Kolbens war luftdicht mit einer mit Wasser gefüllten Meßröhre verbunden, die zur Aufnahme und Messung des durch die Zersetzung des Wasserstoffperoxyd entstandenen Volumszuwachses diente. Nachdem die Aufschlämmung eine halbe Stunde lang sich selbst überlassen wurde, ließ man durch einen seitlich angebrachten Trichter 5 cm^3 einer 30%igen Perhydrollösung zufließen. Die ganze Anordnung stand in einem Thermostaten bei 20° C.

d) Um einen Vergleich der chemischen Reaktivität der einzelnen Präparate untereinander zu erhalten, wurde für jedes Präparat die Anzahl cm^3 Schwefelwasserstoffgas (= β) bestimmt, mit denen das Präparat in einer bestimmten Zeit, unter stets gleichbleibenden Umständen, in Reaktion tritt.[1]) Eine dynamische Anordnung, mit deren Hilfe die ersten Versuchsreihen ausgeführt wurden, wurde später durch eine statische Anordnung ersetzt. Es wurde hierzu ein ähnliches Tensi-Eudiometer verwendet, wie bei den unter a) angegebenen Messungen. Zu diesem Zwecke wurde in den Reaktionsraum dieser Anordnung von dem jeweils zu untersuchenden Präparate so viel eingewogen, daß der Gehalt an Fe_2O_3 stets 0,200 g betrug. In dem darüber befindlichen Raume von etwa 1200 cm^3 wurde reiner trockener Schwefelwasserstoff von 1 Atm. geschichtet. Dieser mit Schwefelwasserstoff erfüllte Raum konnte durch einen Glashahn mit dem Reaktionsraum verbunden werden und aus der Druckabnahme der Verlauf der Reaktion in jedem Zeitpunkt festgestellt werden; hierbei war der Reaktionsraum in einen Thermostaten gesenkt.

e) Um einen Vergleich der Auflösungsgeschwindigkeit der einzelnen Präparate in Salzsäure zu erhalten, wurde für jedes Präparat die Anzahl Minuten (= γ) bestimmt, die unter stets gleichbleibenden Verhältnissen notwendig ist, um das Präparat vollständig in Lösung zu bringen. Die Auflösungsversuche wurden stets an einer solchen Menge des Präparates vorgenommen, die 0,200 g Fe_2O_3 enthielten. Die Auflösung erfolgte stets in 1000 cm^3 einer Salzsäure von der Konzentration 0,5 Mole/Liter bei 20° C. Der Auflösungsvorgang wurde in einem Becherglase unter ständiger automatischer Rührung durchgeführt. In einem bestimmten Zeitabstand wurden kleine, aber bekannte Mengen der Flüssigkeit entnommen, auf ein großes, gleichfalls bekanntes Volumen verdünnt und der Eisengehalt kolorimetrisch mit einer Kaliumrhodanidlösung innerhalb zweier Minuten bestimmt.

f) Die Identifizierungen der Präparate auf röntgenspektroskopischem Wege wurden nach der Methode von Debye und Scherrer vorgenommen. Die zum Verständnis der Ergebnisse notwendigen experimentellen Angaben sind in den Abschnitt 4 aufgenommen.

4. Die Versuchsergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 3 sowie durch eine schematische Wiedergabe der Debyeogramme mitgeteilt. Die Bezeichnung der Präparate ist die gleiche wie im Abschn. 2, woselbst ihre Identität zu ersehen ist.

[1]) Bezüglich dieser Reaktion vgl. u. a. T. G. Pearson u. P. L. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1928, 814—23; Zbl. 1928, II, 634.

Tabelle 1. (Isobare Entwässerungskurven: $p_{H_2O} = 10$ mm.)

Präparat	Alter (Tage)	Daten für die t/N-Kurven.								
A_1	2	$t = 25$	28	32,5	40	57	85	125	230	360
		$N = 3{,}313$	2,871	2,434	1,997	1,560	1,123	0,686	0,249	0,010
		$p_0 = 23{,}76$	28,35	36,68	55,32	129,8	433,6	1741	20982	139940
		$k = 2{,}87$	2,99	3,16	3,42	4,00	4,23	3,54	1,90	0,095
		$N' = 4{,}05$	3,36	2,69	2,05	1,37	0,93	0,68	0,46	0,37
		$k'' = 6{,}18$	5,86	5,59	5,42	5,56	5,35	4,23	2,15	0,10
		$N'' = 2{,}98$	2,72	2,41	2,05	1,56	1,16	0,90	0,64	0,53
		$Q = 14727$	14884	15124	15520	16424	17918	20068	25770	32933
		$d\delta/dN = 15$	16,2	16,2	18	21	21	11,4	12,6	—
		$-a \cdot 10^3 = 3{,}939$	4,343	4,343	4,949	5,959	5,959	2,727	3,131	—
		$_N\ Q_0 = 13127$	13086	13270	13304	13458	14428	18093	22148	—
		$\int_0 Q_0 dN = 51173$	45380	39621	33815	27967	21874	14768	5976	—
	12	$t = 25$	30	40	64	94	162	360	—	—
		$N = 3{,}191$	2,662	2,132	1,602	1,073	0,543	0,013	—	—
	33	$t = 24$	30	37,5	43,5	58	82	128	212	300
		$N = 3{,}299$	2,872	2,448	2,023	1,600	1,175	0,750	0,325	0,013
	76	$t = 25$	32	37	44,5	69	98	155	360	360
		$N = 3{,}274$	2,827	2 380	1,933	1,486	1 039	0,592	0,145	0,022
A_2	3	$t = 50$	74	112	188	360	—	—	—	—
		$N = 1{,}671$	1,257	0,843	0,429	0,015	—	—	—	—
	25	$t = 47{,}5$	74,7	108,5	178	360	—	—	—	—
		$N = 1{,}786$	1,249	0,825	0,401	0,014	—	—	—	—
	38	$t = 54$	80	111	172	360	—	—	—	—
		$N = 1{,}783$	1,342	0,901	0,460	0,010	—	—	—	—
	75	$t = 52$	75	112	170	360	—	—	—	—
		$N = 1{,}818$	1,389	0,960	0,531	0,018	—	—	—	—
A_3	1	$t = 85$	125	230	360	—	—	—	—	—
		$N = 1{,}123$	0,686	0,249	0,010	—	—	—	—	—
	11	$t = 105$	158	353	—	—	—	—	—	—
		$N = 0{.}827$	0,390	0,013	—	—	—	—	—	—
	35	$t = 98$	143	203	360	—	—	—	—	—
		$N = 0{,}923$	0.613	0,303	0,013	—	—	—	—	—
	76	$t = 110$	155	258	360	—	—	—	—	—
		$N = 0{,}893$	0,553	0,213	0,012	—	—	—	—	—
A_4	2	$t = 230$	360	—	—	—	—	—	—	—
		$N = 0{,}249$	0,01	—	—	—	—	—	—	—
	73	$t = 310$	360	—	—	—	—	—	—	—
		$N = 0{.}197$	0,01	—	—	—	—	—	—	—
	36	$t = 192$	360	—	—	—	—	—	—	—
		$N = 0{,}119$	0,01	—	—	—	—	—	—	—
	24	$t = 200$	360	—	—	—	—	—	—	—
		$N = 0{.}160$	0,03	—	—	—	—	—	—	—
B_1		$t = 243$	274	275	276	284	286	—	—	—
		$N = 0{,}82$	0,64	0.46	0,28	0,10	0.00	—	—	—
B_2		$t = 240$	240	242	242	—	—	—	—	—
		$N = 0{.}714$	0,428	0,142	0,00	—	—	—	—	—

Die Kolonne „Alter“ gibt die Anzahl der Tage an, die das Präparat in der im Abschnitt 2 bezeichneten Weise gelagert hat.

Die Tabelle 1 bringt die isobaren Entwässerungskurven. t bedeutet die Temperatur (Grade C), bis zu welcher das Präparat erhitzt werden muß, damit sich der Dampfdruck $= p_{H_2O} = 10$ mm einstellt. N ist die Anzahl Mole Wasser, die bei dieser Einstellung auf je 1 Mol Fe_2O_3 im Bodenkörper enthalten ist. Für das 2 Tage alte Präparat A_1 sind außerdem noch einige andere Werte eingetragen, deren Bedeutung in dem Abschnitt 6 (k, N', k'', N'') bzw. Abschnitt 7 (Q, $d\mathfrak{d}/dN$, a, Q_0) zu ersehen ist.

Tabelle 2.

(Spezifische Wärmen.)

Präparat	Alter (Tage)	N	Temperaturintervall	a	b	c	d	e	f
A_1	2	3,791	3,85 bis 57,6	0,3818	87,02	−6,893	61,35	16,18	18,77
	14	3,721	2,8 „ 36,8	0,3780	85,68	−6,97	60,00	16,13	18,70
	36	3,721	3,7 „ 48,3	0,3758	85,18	−7,47	59,50	15,99	18,20
	80	3,721	3,9 „ 52,1	0,3659	82,93	−9,72	57,25	15,38	15,95
A_2	2	2,085	4,2 bis 82,2	0 3006	59,28	−3,93	33,60	16,11	21,75
	23	2,247	4,2 „ 73,3	0,3062	61,28	−4,84	35,60	15,84	20,84
	41	2,247	4,6 „ 81,5	0,3010	60,24	−5,88	34,56	15,38	19,80
	78	2,247	4,0 „ 71,9	0,2909	58,22	−7,90	32,78	14,59	17,78
A_3	3	1,2095	4,2 bis 85,2	0,2401	43,55	−3,899	17,87	14,78	21,78
	14	1,233	3,7 „ 85,6	0,2340	42,56	−3,31	16,88	13,69	20,36
	36	1,233	3,7 „ 85,7	0,2415	43 94	−1,93	18,27	14,81	21,75
	79	1,233	3,55 „ 82,4	0,2403	43,70	−2,166	18,03	14,62	21,51
A_4	3	0,2667	3,55 bis 83,9	0,1837	30,87	+0,39	5,19	19,46	26,07
	21	0,237	3,5 „ 85,2	0,1842	30,20	+0,25	4,52	19,07	25,93
	40	0,237	3,7 „ 90,4	0,1855	30,41	+0,46	4,73	19,96	26,14
	70	0,237	3,7 „ 89,1	0,1856	30,43	+0,48	4,75	20,04	26,16
B_1		1,00	5,4 bis 92,7	0,2040	36,40	−7,30	10,72	10,72	18,40
C_1	2	0,872	3,3 bis 90,2	0,2155	37,80	−3,57	12,12	13,90	22,11
C_2	2	0,6269	3,5 „ 89,4	0,2047	35,00	−1,96	9,32	14,87	23,78
C_3	36	0,1442	3,7 „ 97,0	0,1795	29,13	−0,77	1,82	12,62	26,54
C_4	?	0,0858	3,2 „ 87,8	0,1707	27,52	+0,30	1,84	21,44	25,98

Die Tabelle 2 bringt die die spezifischen Wärmen betreffenden Ergebnisse. Es bedeutet a die in dem angegebenen Temperaturintervalle gemessene „mittlere spezifische Wärme“. b = die „molare Wärme“, (= a multipliziert mit dem aus der Zusammensetzung $[Fe_2O_3]\cdot N\cdot[H_2O]$ sich ergebenden Molekulargewicht. c = die „Abweichung der molaren Wärme von der Summe der molaren Wärmen der beiden Komponenten“, (= b − molare Wärme des kristallisierten $Fe_2O_3\cdot N\cdot 18{,}02$; bei diesen Berechnungen ist für die spezifische Wärme des kristallisierten Fe_2O_3 der Wert = 0,1608 zugrunde gelegt.) d = die „scheinbare Wärmekapazität des Wassers“ (= b − molare Wärme des kristallisierten Fe_2O_3). e = die „scheinbare Molwärme des Wassers“ (= d : N). f = die „scheinbare Molwärme des Fe_2O_3“ (= b − $N\cdot 18{,}02$). Die Präparate, an denen die Messungen im jüngsten Zustand vorgenommen wurden, sind noch einmal gesondert hergestellt worden, so daß sie mit den übrigen gealterten Präparaten nicht identisch sind und daher auch der Wassergehalt (= N) von diesen etwas abweicht.

Tabelle 3. (Aktivität.)

Präparat	Katalyse		Reaktivität		Auflösung	
	Alter	α	Alter	β	Alter	γ
A_1	3	15,5	3	[27,47]	2	20
	13	15,5	11	[35,73]	13	20
	34	14,5	32	[39,3?]	32	20
	74	17,5	75	27,50	74	20
A_2	3	16,5	3	30,20	1	35
	20	16,0	18	29,08	19	30
	38	15,5	39	30,88	38	25
	72	16,0	74	18,68	74	35
	260	18,5	—	—	—	—
A_3	2	9,5	4	28,00	2	35
	13	15	11	26,45	12	30
	32	31,5	33	32,82	34	25
	74	13,5	75	24,83	74	35
	260	15	—	—	—	—
A_4	1	11 (7,6)*)	1	28,85	2	115 (12)**)
	18	46 (14,6)	16	17,43	17	45 (5)
	37	11 (9,5)	37	31,00	38	45 (8)
	70	70 (16,4)	71	23,07	70	55 (8)
A'_1	0	7,75	0	59,64	0	30
	5	9,5	5	38,49	5	25
	12	10,5	12	45,18	12	30
	16	9	16	35,9	16	30
	22	9,3	22	48,93	22	33
	28	13	28	51,0	28	30
	35	12	35	51,4	35	30
	47	10,1	47	39,0	47	25
	54	9,75	54	35,18	54	35
A'_2	0	8,0	0	63,25	0	30
	5	8,25	5	44,27	5	30
	12	9,5	12	43,22	12	35
	16	9,25	16	37,69	16	35
	22	10,3	22	42,0	22	35
	28	12,0	28	54,03	28	33
	35	11,5	35	53,3	35	35
	47	9,5	47	37,26	47	25
	54	9,1	54	34,8	54	30

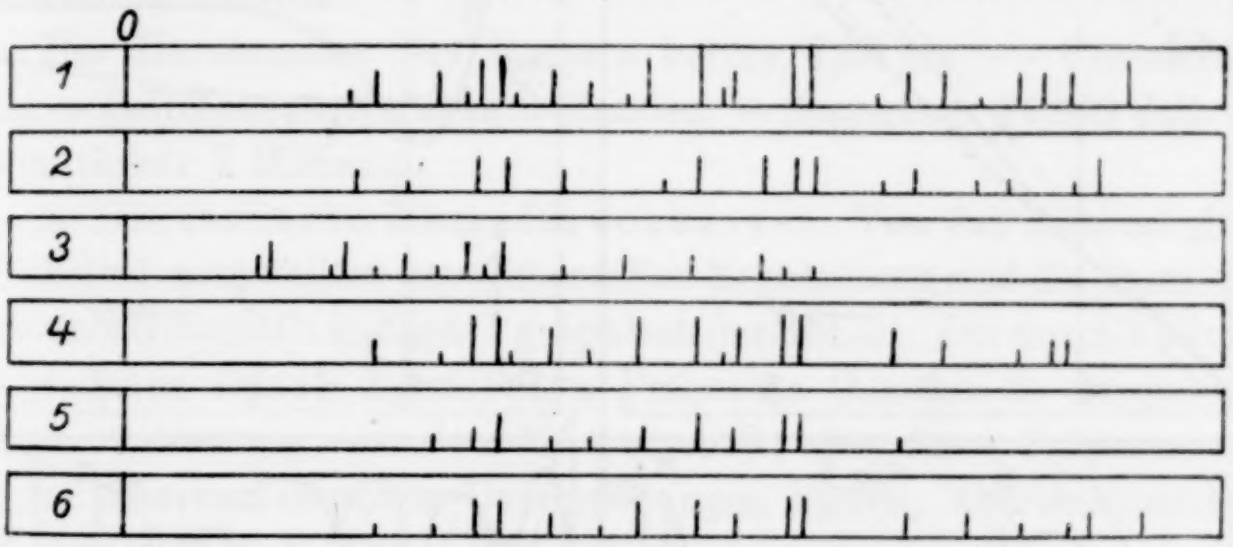
*) Die H_2O_2-Entwicklung ging bei dem Präparat A_4 stets so langsam vor sich, daß die hier als α angegebenen Werte sich nicht auf die Entwicklung von 100 cm^3 Sauerstoff, sondern nur auf die jedem Werte in Klammern beigefügte Anzahl cm^3 beziehen.

**) Die Auflösung des Präparates A_4 ging so langsam vor sich, daß die hier als γ angegebenen Werte die Anzahl Minuten bedeuten, die erforderlich war, damit die in Klammern beigefügten Gew.-% des Bodenkörpers in Lösung gingen.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Präparat	Katalyse		Reaktivität		Reaktivität	
	Alter	α	Alter	β	Alter	γ
A'_3	0	12	0	59,04	0	40
	5	9	5	49,98	5	30
	12	12	12	38,08	12	40
	16	11	16	49,96	16	33
	22	10	22	43,22	22	35
	28	13,5	28	52,53	28	40
	35	12,5	35	51,52	35	45
	47	9,5	47	38,76	47	42
	54	10	54	38,12	54	38
B_1		in 17 Stunden 22,3 cm³		0		∞

Die Tabelle 3 bringt alle übrigen Ergebnisse. Die Definition der Größen α, β und γ ist im Abschnitt 3 gegeben. Dort, wo die Werte für β in eckige Klammern gesetzt sind, weicht ihre Bedeutung von der im Abschnitt 3 gegebenen ab. Sie stellen dort die Proz. Schwefel dar, die das Präparat enthielt, wenn in bestimmter, stets gleichbleibender Weise Schwefelwasserstoff darüber geströmt ist. Diese eckig geklammerten Werte sind zwar untereinander vergleichbar, nicht aber mit den übrigen tensiodiometrisch gewonnenen Werten.



Debyeogramm.

Außer diesen Messungen wurden von Z. Herrmann und Ch. Slonim in unseren Institut Debyeogramme von folgenden Präparaten aufgenommen: 1. Künstliches, geglühtes, kristallisiertes Eisenoxyd. 2. Natürlicher Goethit. 3. Natürlicher Rubinglimmer. 4. Goethit, der bei einer Temperatur von 300°C im Vacuum bis zu einer Zusammensetzung Fe_2O_3 $0{,}02H_2O$ entwässert wurde. 5. Rubinglimmer, der bei einer Temperatur von 280°C im Vakuum bis zu der Zusammensetzung Fe_2O_3 $0{,}01H_2O$ entwässert wurde. 6. Das Präparat A_4. — Ferner zwei Präparate, die in der gleichen Weise hergestellt wurden, wie die Präparate der Gruppe A (vgl. Abschn. 2). Hiervon hatte das

Fig. 1.

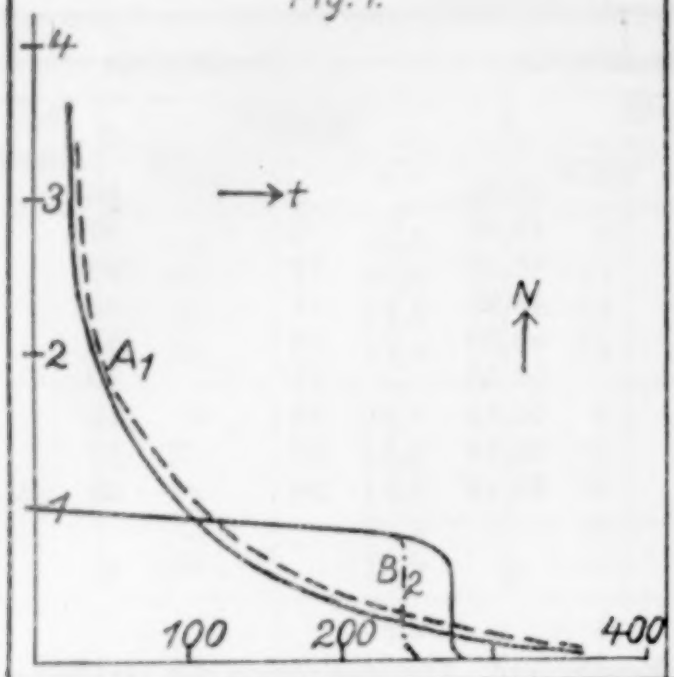


Fig. 2.

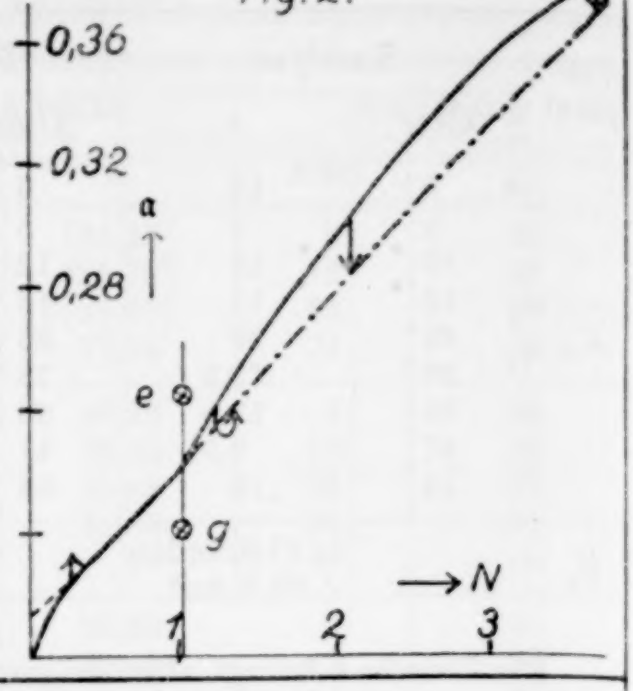


Fig. 3.

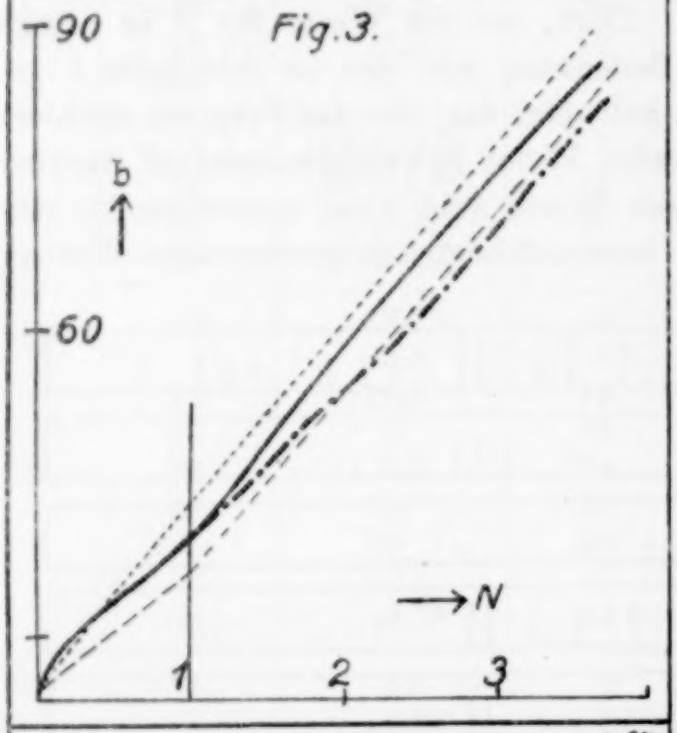


Fig. 4.

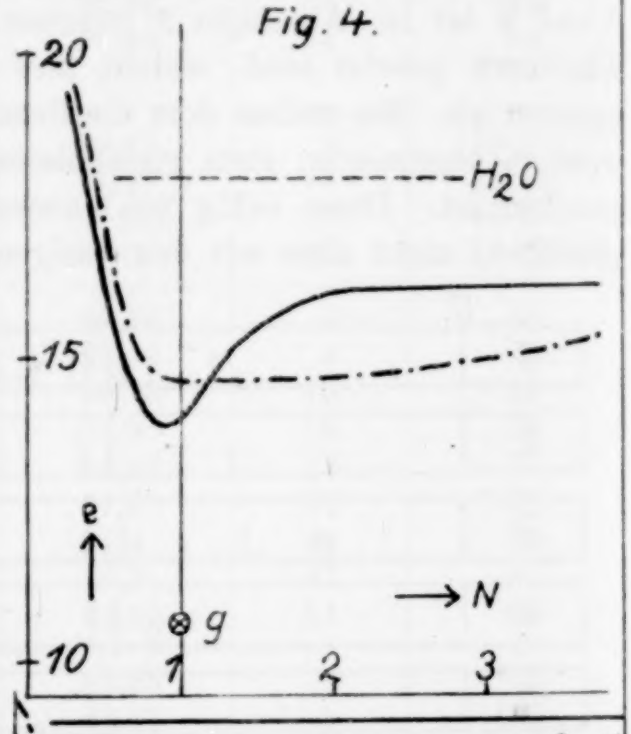


Fig. 5.

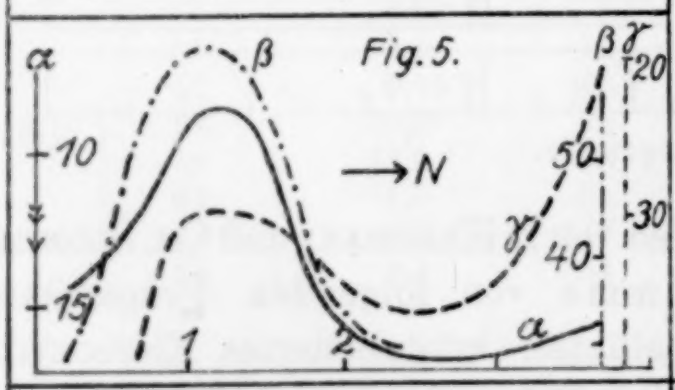


Fig. 6.

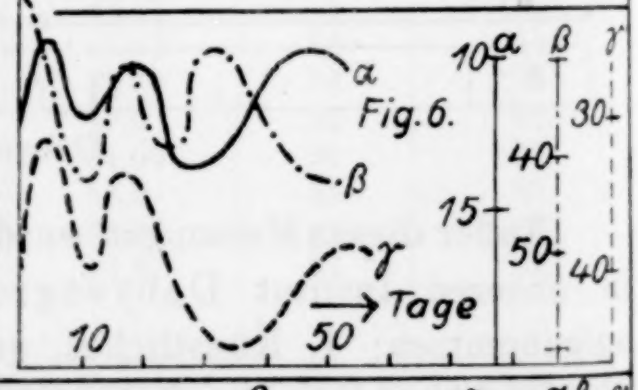


Fig. 7.

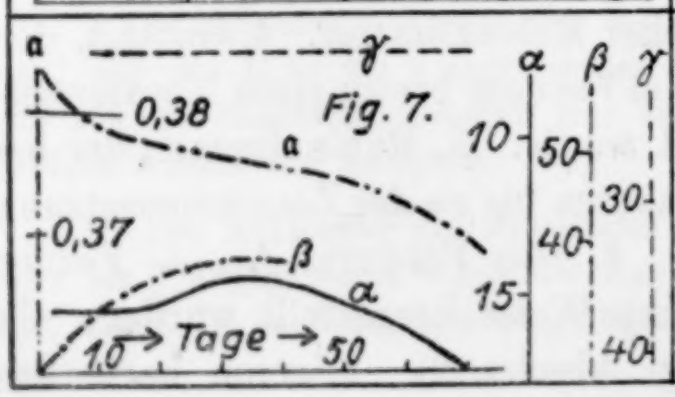
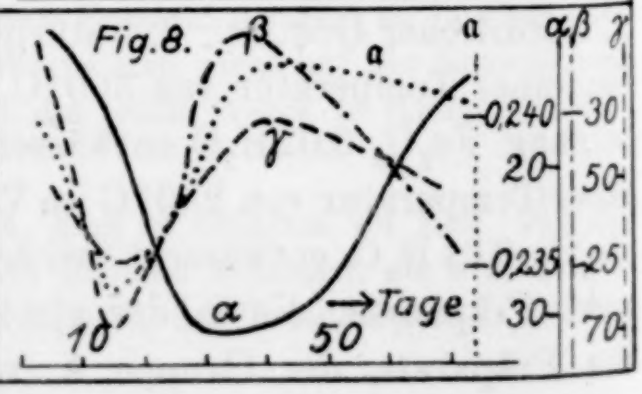


Fig. 8.



eine Präparat 7 die Zusammensetzung etwa $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ und war 240 Tage alt, das andere 8, die Zusammensetzung etwa $Fe_2O_3 \cdot 1H_2O$ und war 238 Tage alt.[1])

Die Präparate 7 und 8 gaben auch bei sehr langer Belichtungszeit keine Interferenzstreifen. Die Ergebnisse, die an den übrigen Präparaten erhalten wurden, sind in der obigen Reihenfolge dargestellt in dem Debyeogramm.

Die Linien sind darin in den gleichen Abständen eingetragen, wie sie auf der vom Primärstrahl rechts liegenden Filmhälfte gemessen wurden. Der Durchstoßpunkt des Primärstrahles ist mit 0 bezeichnet. Die Länge der Linien in der Figur stellt innerhalb ein und derselben Aufnahme ein Maß für ihre Intensität dar.

Bei dem entwässerten Goethit waren die Interferenzlinien stark gesprenkelt und möglicherweise auch etwas verbreitert und der Film zeigte allgemeine Schwärzung. Bei dem entwässerten Rubinglimmer und bei dem Präparat A_4 waren die Interferenzlinien erheblich schwächer als bei dem geglühten Eisenoxyd unter den gleichen Umständen.

Der Durchmesser der Kamera betrug 7,08 cm. — Eisenstrahlung. — Belichtungszeit: etwa 8 Stunden. — Spannung: 24,000 Volt. — Stromstärke: 7 Milliamp.

5. Die isobaren Dampfdruckkurven: Von den diesbezüglich in Tabelle 1 mitgeteilten experimentellen Ergebnissen sind die charakteristischen Grenzfälle in Figur 1 graphisch dargestellt. Die durch Fällung entstandenen frisch bereiteten Präparate (Abschn. 2, Gruppe A) zeigen unabhängig von dem Wassergehalt, den diese Präparate zu Beginn dieser messenden Untersuchungen hatten, übereinstimmend das identische Verhalten. Die sich hier ergebenden Entwässerungskurven (Figur 1, voll ausgezogene Kurve A_1) sind bezeichnend für kolloide, oder zumindest vorwiegend kolloide Systeme. Auch der über eine Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ hinausgehende Wassergehalt hat einen merklich geringeren Wasserdampfdruck als reines Wasser, und der Wasserdampf sinkt bei fortschreitender Entwässerung kontinuierlich und knicklos, um schließlich Werte anzunehmen, die den bei den stärksten chemischen Bindungen des Wassers beobachteten Werten gleichkommen. Über den Einfluß, den die Einhaltung ver-

[1]) Eine eingehende „Röntgenographische Untersuchung der mikrokristallinen Eisenhydroxydmineralien“ ist kürzlich von J. Böhm, Ztschr. Kristallogr. 68 (1928), 567 mitgeteilt worden.

schiedener Arbeitsvorschriften bei der Herstellung der Präparate auf die Entwässerungskurven und die sonstigen Eigenschaften haben, unterrichten die Versuche von A. Simon und Th. Schmidt.[1]) Bei dem Altern, das nahezu bis zu drei Monaten beobachtet wurde, tritt durchwegs eine geringe aber deutliche Verfestigung des gesamten Wassers ein (Figur 1, gestrichelte Kurve A_1). Nur bei denjenigen Präparaten, die mit einem ganz geringen Wassergehalt gealtert sind (Präparat A_4), kann mit der Zeit eine sehr starke Lockerung des Wassers eintreten. Die Entwässerungskurven der gealterten Präparate zeigen meist nicht mehr den knicklosen Verlauf, wie er bei den frisch bereiteten Präparaten beobachtet wird.

Von diesen Zustandsdiagrammen der durch Fällung entstandenen Präparate völlig verschieden sind die Zustandsdiagramme der Mineralien, die als erhebliche spätere, allenfalls sogar letzte Stufe in dieser Alterungsreihe anzusehen sind. Sowohl der „Goethit" als auch der „Rubinglimmer"[2]) zeigen die stöchometrische Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 1H_2O$, und die Art ihrer Wasserbindung kommt in idealen Grenzfällen einer rein stöchiometrischen Verbindung verhältnismäßig nahe. Aus den Zustandsdiagrammen ersieht man, daß zwischen den frisch gefällten Präparaten und den Mineralien eine ähnliche Beziehung besteht, wie sie zwischen weißer und gelber Wolframsäure beobachtet wurde.[3]) Der Unterschied zwischen Goethit (Fig. 1, Kurve B_1) und Rubinglimmer (Fig. 1, Kurve B_2) besteht darin, daß der Goethit sein Wasser fester gebunden hält als der Rubinglimmer, was im Verein mit geologischen Erwägungen dafür spricht, daß der Goethit unter den betrachteten Verhältnissen die stabilere Modifikation darstellt. Bei einem Wasserdampfdruck von 10 mm gibt der Rubinglimmer den Hauptanteil seines Wassers bei 240°C ab, während der Goethit unter den gleichen Umständen den Hauptanteil seines Wassers erst bei etwa 275°C abgibt. Demnach kann die Affinität der Umwandlung Rubinglimmer ⟶ Goethit kaum als erheblich angenommen werden.

6. Zur Theorie der Abhängigkeit des Dampfdruckes eines Geles von der Menge seines Dispersionsmittels. In den letzten Jahren sind innerhalb der Systeme Metalloxyd/Wasser mehrfach Hydrogele zur Beob-

[1]) A. Simon u. Th. Schmidt, Ergänzungsbd. der Koll.-Ztschr. 36 (Zsigmondy-Festschrift), S. 65ff.

[2]) Über die anderen natürlich vorkommenden Mineralien vgl. O. Ruff, Ber. 34 (1901), 3417 und N. Kurnakow u. E. Rode, Z. anorg. u. allg. Chem. 169 (1927), 57.

[3]) G. F. Hüttig u. B. Kurre, Z. anorg. u. allg. Chem. 122 (1922), 49.

achtung gelangt, bei denen sich die Abhängigkeit des Dampfdruckes von ihrem Wassergehalt durch die einfache Beziehung $\ln \frac{p_0}{p} = \frac{k}{N}$ (= Gleichung I) hat in befriedigender Weise darstellen lassen.[1]) Diese Beziehung ist erhalten worden unter der Annahme, daß die Moleküle des Wassers zwischen den regellos gelagerten Molekülen des Metalloxydes frei beweglich sind und daß somit, falls sonstige störende Einflüsse nicht in das Gewicht fallen, die idealen osmotischen Gesetze Gültigkeit haben müssen. Die Diskussion dieser Grundlage kann eine gewisse Bedeutung erlangen, bei der gleichfalls in der letzten Zeit mehrfach aufgeworfenen Frage nach den Kriterien die vorliegen müssen, damit es gestattet sei, ein Gel als einen einheitlich amorphen Stoff anzusprechen.[2]) Es müssen grundsätzlich die gleichen Prinzipien angewendet werden, wie bei der Entscheidung der Frage, ob eine Flüssigkeit als chemisch einheitlicher Stoff zu bezeichnen ist. Die Schwierigkeiten, die sich bei dem vorliegenden System ergeben, sind aber hierbei besonders groß, weil sich die Metalloxydhydrogele wie unterkühlte, stark zersetzliche Flüssigkeiten verhalten, von denen ein Teil der Zersetzungsprodukte (das Wasser) leicht flüchtig, der andere Teil (die Metalloxyde) gar nicht flüchtig ist. Von A. Simon (Stuttgart) ist die Gültigkeit der obigen osmotischen Gleichung für die Systeme der vorliegenden Art als ein Beweis für das Nichtvorhandensein chemischer Bindungen zwischen Metalloxyd und Wasser genannt worden.[3])

Gemeinschaftlich mit A. Simon ergänzen wir hier diese Ausführungen, indem wir die formale Funktion aufstellen, die für den entgegengesetzten Grenzfall Gültigkeit haben muß: Ein amorphes homogenes Hydrogel variabler Zusammensetzung möge die gesamten Wassermoleküle chemisch gebunden an das Metalloxyd enthalten. Also es möge z. B. eine Wasserbindung entsprechend der Gleichung:

$$\frac{n}{o}[Fe_2O_3]_o + m[H_2O] \longrightarrow [Fe_2O_3]_n[H_2O]_m$$

zustande kommen. Da frei bewegliches Wasser entsprechend dieser Voraussetzung nicht vorhanden sein soll, so können sich Konzentrationsunterschiede, die in einem solchen Gel (z. B. infolge einer die Oberflächenschichten zunächst ergreifenden Entwässerung) auftreten, nur so ausgleichen, daß die als unzertrennlich bezeichneten Oxydhydratmoleküle oder die Oxydmoleküle, zu deren Hydratation das vorhandene Wasser nicht ausreicht, von den Orten höherer zu

---

[1]) Vgl. G. F. Hüttig, Fortschritte d. Chem., Phys. u. physik. Chem. **18** (1924), S. 16ff. Es bedeutet: p_0 den Dampfdruck des reinen Wassers, p den Dampfdruck des Gels bei der gleichen Temperatur, wenn es N Mole H_2O auf 1 Mol Metalloxyd enthält. Hierbei ist für das molare Gewicht des Wassers der aus der Dampfdichte berechnete Wert zu setzen. k ist eine Konstante des betreffenden Systems.

[2]) Vgl. G. F. Hüttig u. H. Döbling, Ber. **60** (1927), 1029 und die daselbst zitierte frühere Literatur.

[3]) Diskussion zu dem Vortrag A. Simon auf der Hauptversammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Hamburg, 1928. Vgl. Referat Ztschr. f. angew. Chem. 41 (1928), 1111.

den Orten niederer Konzentration diffundieren.[1]) In einem solchen Fall ist aber das die osmotischen Gesetze bedingende Verhältnis der beiden Molzahlen ein anderes, im Vergleich zu dem Fall, daß das Wasser frei beweglich ist. Führen wir die schon früher von uns gewählten Größen ein, so ergibt sich aus dem Ansatz

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{[1 - N(n/m)] : o}{N(n/m)}$$ die Beziehung $k' N + N \ln \frac{p_0}{p} = k''$

(= Gleichung II)[2]), worin $1/o = k'$ und $m/n\, o = k''$ gesetzt ist.

Ein dritter hiervon prinzipiell zu unterscheidender Grenzfall ist der, daß das System mehr Wasser enthält, als zur chemischen (innerhalb des Systems praktisch unzertrennlichen) Bindung an die Metalloxyde notwendig ist und der Überschuß osmotisch gebunden ist. In diesem Fall wird eine Gleichung von der Form $\ln \frac{p_0}{p} = \frac{k_1}{N - k_2}$ (= Gleichung III) zuständig, wobei k_2 dem konstanten Betrag des an die Metalloxydmoleküle chemisch gebundenen Wassers Rechnung trägt.[3]) Wird ein solches System entwässert, so tritt von dem Punkt ab, wo der gesamte Wassergehalt gleich dem chemisch gebundenen Wasser ist, an Stelle einer Gesetzmäßigkeit von der Form der Gleichung III eine Gesetzmäßigkeit von der Form der Gleichung II in Kraft.

Jede der hervorgehobenen drei Gleichungen hat die Gültigkeit der osmotischen Gesetze, insbesondere auch die ständige Homogenität und Amorphie des Bodenkörpers zur Voraussetzung, — eine Forderung, die im allgemeinen bestenfalls nur näherungsweise erfüllt sein wird; deshalb wird die Prüfung ihrer formalen Gültigkeit und die stöchiometrisch-osmotische Deutung der Konstanten meist nur den Charakter einer ersten Orientierung besitzen können.

In der Tabelle 1 sind außer den für das reine Wasser gültigen p_0-Werten auch die k-Werte angegeben, wie sie sich aus den an dem zwei Tage alten Präparate A_1 erhaltenen experimentellen Daten auf Grund der Gleichung I berechnen. In Übereinstimmung mit A. Simon und Th. Schmidt[4]) ist hierbei festzustellen, daß diese Konstante einen deutlichen Gang in der Abhängigkeit von N aufweist. Die in der Tabelle 1 als N' aufgenommenen Werte sind nach derselben Gleichung berechnet, wobei für k stets ein Mittelwert = 3,5 eingesetzt wurde.

Die Werte für k'' sind auf Grund der Gleichung II aus den gleichen experimentellen Daten errechnet, wobei für $k' = 1$ gesetzt wurde. Unter diesen Umständen zeigt k'' in dem Intervall $N = 3$ bis $N = 1$ keinerlei Gang. Die

---

[1]) Da im Verlaufe einer Entwässerung die Stellen mit der jeweils höchsten Wasserkonzentration und demnach auch mit dem höchsten Wasserdampfdruck am meisten zur Wasserabgabe herangezogen werden, sorgt schon ein langsamer Entwässerungsvorgang dafür, daß bemerkenswerte Inhomogenitäten nicht auftreten.

[2]) Auf die Diskussion der Frage, ob hier p_0 noch den Dampfdruck des reinen Wassers bedeutet, kann hier nicht eingegangen werden.

[3]) F. Hein hat gelegentlich der 1. Tagung der mitteldeutschen Chemie-Dozenten in Leipzig (Oktober 1928) über Systeme berichtet, an denen Alkaliäthyle beteiligt sind und die sich in bestimmten Grenzen dieser Gesetzmäßigkeit unterordnen.

[4]) A. Simon u. Th. Schmidt, vgl. die diesbzgl. Fußnote zu Abschn. 5.

als N'' aufgenommenen Werte genügen der Gleichung II, wenn $k' = 1$ und $k'' = 5{,}55$ gesetzt wird. In dem angegebenen Intervall stimmen diese N''-Werte innerhalb des experimentellen Fehlers mit den direkt beobachteten N-Werten überein.

Überdies sei noch darauf hingewiesen, daß das thermochemische Verhalten oberhalb etwa $N = 1$ wesentlich verschieden ist von dem Verhalten unterhalb dieses Wertes. Eine Kurve, die die Abhängigkeit der Q_0-Werte (vgl. Abschn. 7) von den N-Werten darstellt, zeigt dies auf das deutlichste. (Vgl. hierzu auch die Entwässerungsversuche der Präparatengruppe C im Abschnitt 2.)

Wir halten es zumindest für verfrüht, auf diese Tatbestände irgendwelche quantitative Vorstellungen über die chemischen Bindungsarten innerhalb der frisch bereiteten amorphen Eisenoxyd-Hydratgele zu gründen. Hingegen glauben wir den qualitativen Schluß ziehen zu dürfen, daß die frisch bereiteten Gele, die noch keine Röntgeninterferenzen und somit auch keine Kristallisation aufweisen, doch schon zumindest einen Teil des Wassers chemisch gebunden enthalten. Wahrscheinlich kommt es in den wasserreichen Gelen im größeren Umfange zur Bildung von Molekülen, die auf 1 Molekül Fe_2O_3 mindestens $3H_2O$, möglicherweise aber $5H_2O$ (entsprechend $Fe(OH)_3 \cdot H_2O$) oder noch mehr Wasser enthalten. Bei der Entwässerung dürfte vorwiegend mit der Bildung von $Fe_2O_3 \cdot 1H_2O$-Molekülen zu rechnen sein. Das Sinken des Wertes der Konstante k'' bzw. k oberhalb einer Temperatur von etwa 90° könnte im Sinne unserer Gleichungen auch als eine Polymerisation der gebildeten Fe_2O_3-Moleküle gedeutet werden.

7. Zur Thermochemie des Systems Eisenoxyd–Wasser: In der Tabelle 1 sind aus dem Dampfdruck des von uns untersuchten wasserreichsten Präparates in seinem jüngsten Zustande (= Präpatat A_1, zu Beginn der Untersuchung 2 Tage alt) einige thermochemische Werte berechnet. Es bedeutet Q die Wärmetönung, berechnet in der üblichen Weise nach der Nernst'schen Näherungsformel, und Q_0 die Wärmetönung, berechnet nach der exakten Nernst'schen Formel.[1]) Um die letztere anwenden zu können, ist die Kenntnis des Faktors a notwendig. Aus unseren Messungen über die spezifischen Wärmen berechnet sich $a = \frac{6{,}8 - (d\mathfrak{b}/dN) - 3{,}5}{9{,}14 \cdot 325}$[2]), hierbei sind die Zahlen 3,5 und 9,14 Konstanten, während 6,8 die molare Wärme des Wasserdampfes bei konstantem Druck, 325 die mittlere Temperatur in absoluter Zählung, bei der unsere Messungen ausgeführt wurden, und $d\mathfrak{b}/dN$ die Veränderung der Wärmekapazität des Bodenkörpers bedeutet, wenn sich sein Wassergehalt um den Betrag dN ändert, wobei der so erhaltene Betrag auf 1 Mol H_2O zu beziehen ist. Die Werte für $d\mathfrak{b}/dN$ sind einer Vergrößerung der Fig. 3

[1]) $\lg p\,[\mathrm{mm}] = -\frac{Q_0\,[\mathrm{cal}]}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \lg T + a\,T + 6{,}4808.$

[2]) Vgl. z. B. W. Biltz u. G. F. Hüttig, Z. anorg. u. allg. Chem. **109** (1919), 121 f.

graphisch entnommen und in der Tabelle 1 eingetragen. Hierbei hat die Kurve als Grundlage gedient, die die jeweils jüngsten Präparate kennzeichnet. Sowohl der Wert für Q als Q_0 bezieht sich auf die Abgabe von einem Mol Wasser bei gleichbleibendem Druck. Da aber der Dampfdruck bei fortschreitender Entwässerung kontinuierlich fällt, so müssen die Wärmetönungen, die bei dem Zerfall des Systems $Fe_2O_3 \cdot N \cdot H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + N \cdot H_2O$ (Dampf) verbraucht werden, durch einen Ausdruck $\int_0^N Q_0 \, dN$ wiedergegeben werden. Die so graphisch ermittelten Werte sind gleichfalls in der Tabelle 1 aufgenommen.

Die Daten der Tabelle mögen hier noch durch die entsprechenden Angaben über die von uns untersuchten Mineralien ergänzt werden. Für die Reaktion $Fe_2O_3 \cdot 1H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O$ (Dampf) $+ Q$ (bzw. Q_0) berechnet sich auf obiger Grundlage $Q = 28240$ cal und $Q_0 = 24810$ cal, wenn das als Ausgangsstoff verwendete Monohydrat der Goethit war; hierbei ist $db/dN = 10{,}72$ und $a = -0{,}002498$. Hingegen berechnet sich $Q = 26373$, wenn der Ausgangsstoff Rubinglimmer war. Aus diesen Zahlen wäre zu folgern, daß unter gewöhnlichen Verhältnissen der Goethit die stabilste Anordnung eines aus Eisenoxyd und Wasser bestehenden Systems ist. Sein Wasserdampfdruck würde sich unter den bisher verwendeten Voraussetzungen bei Zimmertemperatur auf etwa $2{,}10^{-9}$ mm abschätzen lassen. Damit würde in Übereinstimmung „die Tatsache, daß die Eisenoxydhydrate, stehen selbst bei wochenlangem Stehen im Tensimeter, so gut wie keinen Dampfdruck zeigen.[1])“

Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß die hier experimentell bestimmten Druckeinstellungen und die aus ihnen berechneten Wärmetönungen nur dann den ihnen bisher unterlegten Sinn haben, wenn die Zerfallsreaktion auch reversibel geleitet werden kann, oder wenn die aus den Druck-Temperaturdaten berechneten Wärmetönungen auch die direkte experimentelle Bestätigung gefunden haben. Angesichts der sehr geringen Auflösungsgeschwindigkeit des kristallisierten Eisenoxyds und des Goethits ist aber die Hoffnung gering, daß die hier ungewöhnlich wichtigen direkten experimentellen Bestimmungen der Bildungswärme des Goethits (und der anderen Eisenoxydhydrate) aus kristallisiertem Eisenoxyd und Wasser in absehbarer Zeit durchgeführt werden können. Ebensowenig ist es aber auch gelungen, die Reversibilität in der Nähe der durch die obigen Zahlen gegebenen Existenzgrenze des Goethits experimentell durchzuführen. Es liegen im Gegenteil für den reversiblen Gleichgewichtsdruck von O. Ruff[1]) Schätzungen vor, die auf bestimmten geologischen Vorkommen des Eisenglanzes im Carnallit fußen und den wahren Gleichgewichtsdruck des Goethits, Brauneisensteins und Hydrohämatits neben Eisenglanz als abgebaute Phase bei 20° C zwischen 3,8 und 12 mm annehmen. — Wertet man diese Angaben unter Benutzung der von uns

[1]) O. Ruff, Kali 1 (1907), 84.

bestimmten spezifischen Wärmen auf Grund des NERNST'schen Wärmesatzes aus, so würde sich daraus ergeben, daß der Quadruppelpunkt Goethitkristallisiertes Eisenoxyd–Wasser (flüssig)–Wasser (dampfförmig) irgendwo zwischen den Temperaturen + 77° C und + 228° C liegt.[1])

In diesem Zusammenhange sei darauf hingewiesen, daß eine Kombination der thermochemischen Messungen von LE CHATELIER[2]), MIXTER[3]) und THOMSON[4]) die Bildung kolloider Eisenoxydhydrate aus Eisenoxyd und Wasser als schwach endotherme Reaktion erscheinen lassen.

Man wird daher mit der Möglichkeit rechnen müssen, daß der Zerfall des Goethits (und analog wohl auch der des Rubinglimmers und wahrscheinlich auch der übrigen als kristallisierte Mineralien vorkommenden Eisenoxydhydrate) nicht sofort vollständig zum stabilen kristallisierten Eisenoxyd führen, sondern daß im Abbau Zwischenmodifikationen auftreten, etwa nach dem Schema:

$$\text{I.}\quad Fe_2O_3\ \text{(Goethit)} \rightarrow Fe_2O_3\ \text{(Zwischenmodifikation)} + H_2O\ \text{(Dampf)} + Q\ \text{(negative Zahlenwert)},$$

dem sich dann erst eine Umwandlung

$$\text{II.}\quad Fe_2O_3\ \text{(Zwischenmodifikation)} \rightarrow Fe_2O_3\ \text{(kristallisiert)}\ \text{und}\ q\ \text{(positiver Zahlenwert)}$$

anschließt. Der Vorgang II würde den irreversiblen Anteil des Gesamtverlaufes darstellen. Bei der röntgenspektroskopischen Verfolgung des Zerfalls des Goethits konnte unter den von uns eingehaltenen Bedingungen eine neue kristallisierte Zwischenmodifikation nicht gefaßt werden; es kann angenommen werden, daß der Vorgang II sich unmittelbar an den Vorgang I anschließt (vgl. Abschn. 10).

Die von uns berechneten Q-Werte würden sich dann bestenfalls lediglich auf die I. Reaktion beziehen, während eine von Goethit und stabilen kristallisierten Eisenoxyd ausgehende thermochemische Messung den numerisch viel kleineren Wert $Q + q$ ergeben würde, der auch den für Goethit–stabiles kristallisiertes Eisenoxyd–Wasser gültigen Gleichgewichtsdruck bedingen würde.

Es ist festzuhalten, daß auch bei dieser Deutung unserer thermochemischen Berechnungen für Zimmertemperatur, die mit Rücksicht auf die O. RUFF'schen Ergebnisse notwendig ist, dennoch in einem System Fe_2O_3–H_2O bei Zimmertemperatur der Goethit die stabile Anordnung darstellt, wenn auch die Affinität (und die Wärmetönung) eines aus kristallisiertem Eisenoxyd und reinem Wasser bestehenden Systems zu dem Goethit nur gering ist.

---

[1]) Die verschiedenen möglichen Verfahren zu solchen Auswertungen sollen in der nächsten Zeit bei dem System ZnO–H_2O dargelegt werden. — Nach W. C. HANSEN und L. T. BROWNMÜLLER, Amer. Journ. Science (Silliman) [5], 225—42 wird gefälltes Eisenoxyd nach 1 Stunde bei 300° in Hämatit verwandelt.

[2]) LE CHATELIER, Compt. rend. **120** (1895), 625.

[3]) MIXTER, Sill. Journ. (4) **36** (1913), 55.

[4]) THOMSON, Journ. prakt. Chem. (2) **11** (1875), 422.

8. Die spezifischen Wärmen. In der Fig. 2 sind die spezifischen Wärmen (Ordinatenachse) der frisch bereiteten Präparate in der Abhängigkeit von ihrem Wassergehalt (Abszissenachse) graphisch dargestellt. Es sind hierin die an den Präparaten A_1, A_2, A_3, C_4, C_3, A_4 und C_1 in ihrem jeweils jüngsten Zustande gemessenen Werte vereinigt (vgl. Tabelle 2). In dem Intervall $N = 0{,}2$ bis 1,0 steigt die spezifische Wärme streng linear mit dem Wassergehalt an. Der Wert für die spezifische Wärme eines solchen frisch bereiteten Präparates von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 1H_2O = 0{,}2249$; er liegt somit ungefähr in der Mitte zwischen der spezifischen Wärme des Goethits (= 0,2040) und der spezifischen Wärme eines Systems, bestehend aus den Gemengen $1Fe_2O_3$ (kristallisiert) + $1H_2O$ (flüssig), die sich aus den beiden Komponenten zu 0,2458 berechnet. Bei $N = 1$ hat die Kurve eine deutliche Diskontinuität. Sie bewegt sich oberhalb $N = 1$ zu höheren Werten als dem unterhalb $N = 1$ beobachteten linearen Verlauf entsprechen würde. An Hand eines umfangreichen, an Oxydhydraten und Salzhydraten gewonnenen Beobachtungsmaterials[1]) konnte die allgemeine Orientierungsregel aufgestellt werden, daß die scheinbare spezifische Wärme des Wassers um so größer ist, je lockerer das Wasser in dem System gebunden ist. Diese Regel prägt sich auch hier aus. Als freie, selbständige Phase ist aber auch das über $N = 1$ hinausgehende Wasser nicht vorhanden, da sonst die spezifischen Wärmen linear (wenn auch mit einem anderen und zwar größeren Richtungskoeffizienten als er unterhalb $N = 1$ beobachtet wurde) mit steigendem N ansteigen müßten. Diese Folgerung steht im Einklang mit den Zustandsdiagrammen (Abschn. 5). Unterhalb $N = 0{,}2$ verläßt die Kurve der spezifischen Wärmen ihren geradlinigen Verlauf, um bei $N = 0$ in den Wert des kristallisierten Fe_2O_3 (= 0,1608) einzumünden. Extrapoliert man den zwischen $N = 1$ und $N = 0{,}2$ liegenden geradlinigen Ast gegen $N = 0$ (Fig. 2, gestrichelt eingezeichnet), so ergibt sich daselbst für die spezifische Wärme ein Wert = 0,175. Es ist naheliegend, diesen Wert als die spezifische Wärme zu bezeichnen, die ein aktives Eisenoxyd hätte, wenn es gelänge die Entwässerung der frisch hergestellten Präparate vollständig durchzuführen, ohne daß die zurückbleibenden Eisenoxydmoleküle sich untereinander zu Kristallaggregaten vereinigen. Im Einklang mit anderen Beobachtungen (vgl. Abschn. 2, Präparatengruppe C) kann auch aus dem Abbiegen der Kurve der spezifischen Wärmen unterhalb $N = 0{,}2$ geschlossen

[1]) Die Veröffentlichung ist für die nächste Zeit beabsichtigt.

werden, daß wir nicht Präparate mit weniger als 0,2 Molen H_2O auf 1 Mol Fe_2O_3 in den Händen hatten, ohne daß eine weitgehende Kristallisation des Fe_2O_3 und damit ein unerwünschtes Inaktivwerden stattgefunden hätte.

Eine ungewöhnliche Mannigfaltigkeit zeigen die Veränderungen der spezifischen Wärmen während des Alterungsvorganges in den Präparaten. Bei den Präparaten mit einem Wassergehalt von $N = 3{,}8$ sinkt der ursprüngliche Wert der spezifischen Wärme $= 0{,}382$ unregelmäßig und ständig, so daß nach 80 Tagen der Wert auf etwa 0,370 gesunken war. Ein analoges Verhalten zeigten die Präparate mit dem Wassergehalt $N = 2{,}1$. Hier sinkt die spezifische Wärme von dem ursprünglichen Betrag 0,302 nach 78 Tagen auf den Betrag 0,284. Bei den Präparaten, die einem Wassergehalt $N = 1{,}2$ entsprechen, sinkt die ursprüngliche spezifische Wärme $= 0{,}240$ in den ersten 14 Tagen zunächst auf 0,233, um aber dann nach etwa insgesamt 36 Tagen wieder auf den ursprünglichen Wert hinauf zu gehen, welcher Wert auch nach insgesamt 79 Tagen noch beobachtet wurde. Bei den Präparaten mit $N = 0{,}25$ ist kaum auch nur eine sehr geringe Veränderung der spezifischen Wärmen mit der Zeit wahrnehmbar. Der ursprüngliche Wert der spezifischen Wärmen $= 0{,}187$ sinkt zunächst auf 0,185, um dann wieder auf 0,187 anzusteigen. Im Hinblick auf die etwa verschiedenen Wassergehalte, die die in der Tabelle 2 übereinstimmend bezeichneten Präparate hatten, sind die obigen zahlenmäßigen Angaben auf dem Wege einer geringfügigen, auf graphischem Wege durchgeführten Korrektur erhalten worden. Die Veränderungen der spezifischen Wärmen mit der Zeit sind in der Figur 2 durch Pfeile kenntlich gemacht.

Da bei allen von uns in bezug auf die spezifischen Wärmen gemessenen Systemen Fe_2O_3–H_2O die „scheinbare spezifische Wärme" des Wassers die geringsten Werte in der Bindung als Goethit, die höchsten Werte hingegen als freies Wasser (neben unbeeinflußtem kristallisierten Fe_2O_3) aufweist —, da ferner die beiden genannten Systeme verhältnismäßig sehr stabilen Anordnungen entsprechen müssen, so liegt die Vermutung nahe, daß hier bei all den Alterungsvorgängen, die mit einer Verminderung der spezifischen Wärme verbunden sind, im wesentlichen der Weg des Wassers in der Richtung zur Goethit-Bindung beschritten wird, während eine Vergrößerung der spezifischen Wärme auf eine beginnende Bildung von kristallisiertem wasserfreien Eisenoxyd deuten würde. Das erstere wird bei

den wasserreichsten Präparaten beobachtet, das letztere bei den wasserärmeren, insbesondere solchen, die nicht genügend Wasser besitzen, um das gesamte Fe_2O_3 zu einem Monohydrat zu hydratisieren.

In der Figur 3 sind die „molaren Wärmen“ (vgl. Abschn. 4) in der Abhängigkeit vom Wassergehalt graphisch dargestellt. Die stark voll ausgezogene Kurve entspricht den durch Fällung frisch bereiteten Präparaten, während die stark strichpunktiert ausgezogene Linie den Präparaten mit einem Alter von ungefähr 80 Tagen zukommt. Die schwach gestrichelte (unterste) Linie entspricht dem Goethit, wobei die Variation des Wassers so anzunehmen ist, daß eine Verminderung des Wassergehaltes durch Zumischung von kristallisiertem Eisenoxyd und eine Erhöhung des Wassergehaltes durch Zumischung von reinem Wasser zu dem Goethit entstanden ist. Die schwach punktierte (oberste) Linie entspricht dem kristallisierten Eisenoxyd, wobei die Variation des Wassergehaltes gleichfalls als Zusatz von reinem, als zweite unbeeinflußte Phase vorhandenen, Wasser anzunehmen ist. Hier muß insbesondere darauf hingewiesen werden, daß bei den gealterten Präparaten mit einem Wassergehalt über $N = 2$ die molare Wärme noch geringer ist, als in einem System der gleichen analytischen Zusammensetzung, daß sich aus Goethit und reinem Wasser aufbaut.

In der Figur 4 sind die ε-Werte (vgl. Abschn. 4) in der Abhängigkeit vom Wassergehalt gezeichnet. Es sind hier abermals stark voll die an den jüngsten Präparaten gemessenen Werte, stark strichpunktiert die den etwa 80 Tage alten Präparaten zukommenden Werte eingezeichnet. Diese Figur veranschaulicht insbesondere die Wendepunkte beider Kurven, sowie ihre Durchkreuzung in der Gegend von $N = 1$. Die Alterungsvorgänge oberhalb und unterhalb dieses Wertes müssen untereinander wesensverschieden sein.

9. Die „Aktivität“. In den Werten β (Tabelle 3, Abschn. 4) besitzen wir für die verschiedenen untersuchten Präparate insofern einen Maßstab für ihre Reaktionsfähigkeit, als das Präparat, das mit Schwefelwasserstoff rascher reagiert, auch durch einen höheren β-Wert gekennzeichnet ist. In gleicher Weise ist die katalytische Wirkung unserer Präparate bei der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch den α-Wert und die Geschwindigkeit seiner Auflösung in verdünnter Salzsäure durch den γ-Wert charakterisiert; bei diesen beiden letzteren Werten ist lediglich zu bedenken, daß ein höherer α-Wert einer geringeren katalytischen Wirksamkeit und ebenso ein höherer γ-Wert einer geringeren Auflösungsgeschwindigkeit

entspricht. Diesem Umstande ist in den Fig. 5 bis 8 dadurch Rechnung getragen, daß β auf der Ordinatenachse in der gewohnten Weise von unten nach oben, hingegen α und γ in entgegengesetzter Richtung aufgetragen ist. Ferner sind in den genannten Figuren sowohl die Kurve als auch der Maßstab voll ausgezogen, insofern als sie sich auf die α-Werte beziehen, hingegen stichpunktiert, wenn sie auf die β-Werte, und gestrichelt, wenn sie auf die γ-Werte Bezug nehmen. — Steigt bei ben Präparaten die Reaktions- und Auflösungsgeschwindigkeit, sowie sein Katalysierungsvermögen gleichzeitig an, so möge dies im nachfolgenden kurz als eine Steigerung seiner „Aktivität“ bzw. seiner „aktiven Eigenschaften“ bezeichnet werden.

In Fig. 5 sind die aktiven Eigenschaften (Ordinaten) in der Abhängigkeit von ihrem Wassergehalt dargestellt. Der letztere ist durch den N-Wert angegeben (Abszisse). Es sind in dieser Figur Werte vereinigt, die an den Präparaten A_1, A_2, A_3, A_4, A'_1, A'_2 und A'_3 beobachtet wurden. Um in dieser Darstellung alle von den Alterungsvorgängen herrührenden Einflüsse auszuschalten, sind hier die an jedem Präparate in seinem jüngsten Zustande gemessenen Werte verwendet worden. Da die Alterserscheinungen gerade in den ersten Zeiten nach erfolgter Fällung am raschesten verlaufen, unsere ersten Messungen jedoch an Präparaten ausgeführt wurden, deren Alter in den verschiedenen Fällen zwischen 0 bis 3 Tage lag, sollen diese Ergebnisse einstweilen nur zur qualitativen Orientierung dienen. Trotz dieses Umstandes und unbeschadet der Tatsache, daß zur Konstruktion dieser Kurven insgesamt 20 Punkte verwendet wurden (von denen lediglich der an dem Präparat A_3 gemessene β-Wert aus der kurvenmäßigen Darstellung herausfällt), die überdies zwei verschiedenen Versuchsreihen entstammen, ergibt sich eindeutig folgende Gesetzmäßigkeit: bei den verhältnismäßig sehr jungen Präparaten gehen die Änderungen in der katalytischen Wirksamkeit, der chemischen Reaktivität und die Auflösungsgeschwindigkeit durchweg parallel. Die wasserärmsten Präparate zeigen eine geringe Aktivität. Mit steigendem Wassergehalt steigt die Aktivität, um bei etwa $N=1$ ein scharf ausgeprägtes Maximum zu zeigen. Bei weiter ansteigendem Wassergehalt sinkt die Aktivität und erreicht zwischen $N=2$ und $N=3$ ein Minimum. Oberhalb $N=3$ steigt die Aktivität abermals an. Es ist demnach zu erwarten, daß sehr wasserreiche Präparate eine noch höhere Aktivität besitzen als sie dem Maximum bei $N=1$ entspricht.

Die Fig. 6 soll die Aktivität in der Abhängigkeit von dem Alter des Präparates veranschaulichen. Hierzu ist das Präparat A'_3 gewählt worden ($N = 0{,}733$) dessen aktive Eigenschaften während etwa 55 Tagen verfolgt wurden (vgl. Tabelle 3, Abschn. 4). Die die Aktivität kennzeichnenden Werte pendeln abwechselnd hinauf und herunter. Eine durch unreproduzierbare Zufälligkeiten überlagerte Gesetzmäßigkeit könnte vorhanden sein. Die Gesamtheit der Schwankungen zeigt die Neigung in der Richtung gegen niedere Aktivitätswerte abzuklingen. Die verschiedenen aktiven Eigenschaften gehen auch hier vorwiegend parallel, jedoch sind diesbezüglich sowohl kleinere als auch größere Verschiebungen vorhanden.

Die Figur 7 bringt dieselbe Darstellung wie Figur 6, jedoch in bezug auf das viel wasserreichere Präparat A_1 ($N = 3{,}721$). Ein unmittelbarer Vergleich mit der vorigen Figur ist insofern erschwert, als die Zahl der Beobachtungsdaten hier geringer ist und keine sichere Gewähr dafür besteht, daß nicht einzelne Schwankungen der Feststellung entgangen sind. Immerhin wird man auf Grund der Gesamtheit des derzeit vorhandenen experimentellen Materials vermuten müsssn, daß die Erscheinung des Pendelns der Aktivitätswerte am größten bei den Präparaten mit einem in der Nähe von $N = 1$ befindlichen Wassergehalt ist. Die γ-Werte zeigen hier überhaupt keine nachweisbaren Veränderungen mit der Zeit, während die α- und β-Werte sich nur durch ein einziges sanft ansteigendes Maximum hindurch bewegen. Von besonderem Interesse ist hier die Kurve, die die Veränderungen der spezifischen Wärme dieses Präparates angibt. Die spezifische Wärme sinkt andauernd; dort, wo die Aktivitäten α und β ihr Maximum erreichen (etwa nach 35 Tagen), ist die Abnahme der Werte für die spezifische Wärme geringer als zu den übrigen Zeiten.

Die Figur 8 bringt schließlich die gleichen Darstellungen wie die beiden vorangehenden Figuren, jedoch in bezug auf das Präparat A_3 ($N = 1{,}233$). Die Schwankungen sind hier wieder erheblich größer als bei dem Präparat A_1, was wir mit dem nahe bei $N = 1$ liegenden Wassergehalt dieses Präparates in Zusammenhang bringen. (Vgl. die Erläuterung zur vorherigen Figur.) Die β- und γ-Werte zeigen einen übereinstimmenden Gang. Wichtig erscheint uns der Umstand, daß hier auch die spezifischen Wärmen einen gleichen Gang aufweisen. Die α-Werte zeigen hier gegenüber den anderen aktiven Eigenschaften eine Verschiebung. Ebenso wie

bei der Figur 7 und im Gegensatz zu Figur 6, muß auch hier auf die relativ geringe Anzahl von Punkten hingewiesen werden, die bei der Konstruktion dieser Kurven zur Verfügung standen.

10. Die Röntgeninterferenzen. Das kristallisierte Eisenoxyd, der Goethit und der Rubinglimmer zeigen untereinander ein völlig verschiedenes Debyeogramm. Sie besitzen somit ein untereinander gänzlich verschiedenes Kristallgitter. — Die Debyeogramme des bei 300° C entwässerten Goethits und des bei 280° entwässerten Rubinglimmers zeigen die Anwesenheit von kristallisiertem Eisenoxyd an. Aus der allgemeinen Schwärzung des Filmes und aus der geringen Linienintensität muß aber hier noch auf die Anwesenheit von amorpher Substanz geschlossen werden. Diese amorphe Substanz ist wohl mit der bei den thermo-chemischen Ableitungen (Abschn. 7, Gleichung I u. II) angenommenen „Zwischenmodifikation“ zu identifizieren. Die Erwartung, daß man durch vorsichtiges Entwässern zu Pseudostrukturen[1]) des Goethits, bzw. Rubinglimmers gelangen kann, hat sich auf diesem Wege nicht erfüllt. — Die von uns untersuchten gefällten Eisenoxydhydrate zeigen selbst bei dem 60 Tage währenden Alterungsprozeß bei Zimmertemperatur noch keine nachweisbare Kristallbildung, was mit den röntgenspektroskopischen Ergebnissen von J. Böhm[2]) in jungen Präparaten übereinstimmt. J. Böhm fand, daß bei fortschreitendem Altern bei Zimmertemperatur eine Bildung von Eisenoxyd stattfindet, während A. Simon u. Th. Schmidt[3]) gefällte Eisenoxydhydrate herstellen konnten, die ein gedehntes Eisenoxydgitter aufwiesen. Dies ist ein wertvoller Hinweis über den Weg, den die amorphe Substanz bei dem Übergang in die normalen Eisenoxydkristalle nimmt. Unter veränderten äußeren Umständen bei 150° C gelang es J. Böhm den Alterungsvorgang so zu leiten, daß ausschließlich eine Goethitbildung resultierte. — Eine Temperatur, die über 200° C hinausgeht, führt zu einer beschleunigten Bildung von Eisenoxydkristallen. Dies ist nicht nur an den bei 280—300° C entwässerten natürlichen Mineralien zu ersehen, sondern auch an dem bei etwa 200° im Vacuum hergestellten Präparat A_4, das gleichfalls die — wenn auch noch sehr schwachen — Interferenzen des kristallisierten Eisenoxyds zeigt.

---

[1]) Die Definition dieses Begriffes ist gegeben bei G. F. Hüttig u. E. v. Wittgenstein, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 336.

[2]) J. Böhm, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1926), 203—216.

[3]) A. Simon u. Th. Schmidt, vgl. S. 73, der auf S. 60 in Fußnote 1 zitierten Abhandlung.

11. Zusammenfassung über die Alterungsvorgänge innerhalb der Systeme Eisenoxyd–Wasser. Die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen ist hier zumindest ebenso groß, wenn auch völlig andersartig, wie bei den Systemen Alumiumoxyd–Wasser. Eine abschließende Beurteilung ist derzeit kaum möglich. Für die von uns untersuchten Fälle kann im wesentlichen ungefähr folgender Verlauf angenommen werden:

Das frisch bereitete Hydrogel ist amorph. Insofern der gesamte Wassergehalt ausreicht, dürfte der größte Anteil der Eisenoxydmoleküle Wasser in chemischer Bindung festhalten, vielleicht entsprechend einer Zusammensetzung $Fe(OH)_3$ oder $Fe(OH)_3 \cdot H_2O$. Von dem gesamten Wasser dürfte aber bei allen Präparaten in jedem Zeitpunkt ein gewisser Anteil ohne Bindung an ein bestimmtes Eisenoxydmolekül innerhalb des Kolloides frei beweglich sein. Wie sich diese Beweglichkeit des Wassers in den Eigenschaften des Gels insbesondere seinem Dampfdruck auswirkt, dürfte namentlich bei solchen Präparaten, die wasserreicher, als die von uns untersuchten waren, auch von individuellen Struktureigentümlichkeiten (z. B. der Breite und Verteilung von Capillaren, die das System durchziehen) abhängen. Entwässert man das Gel vorsichtig bis zu einer Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$, so ist es recht warscheinlich, daß in diesem Zustande dem größten Teile der in der amorphen Substanz enthaltenen Moleküle diese Zusammensetzung zukommt. Die letzten Anteile des Wassers sind sehr fest gebunden. Sie können nicht ohne gleichzeitiges Erwärmen der Substanz entfernt werden. Dieses Erwärmen bedingt aber zumindest einen teilweisen Übergang der bis dahin amorphen Substanz in kristallisiertes Eisenoxyd.

Die Hydrogele lassen sich monatelang aufbewahren, ohne daß eine Kristallisation eintritt. Daß aber auch schon während dieser Zeit bedeutende Alterungsvorgänge stattfinden, erkennt man an den Veränderungen der aktiven Eigenschaften und der spezifischen Wärmen. Das Endprodukt der Alterungsreihen kann entweder Goethit ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) oder kristallisiertes Eisenoxyd neben ungebundenem Wasser sein. Es ist anzunehmen, daß neben freiem Wasser unterhalb eines Temperaturpunktes, der irgendwo zwischen 77 und 228° liegt, Goethit, und oberhalb desselben kristallisiertes Eisenoxyd + freies Wasser die stabile Anordnung darstellt. Demnach wäre bei Zimmertemperatur der Goethit die stabilere Anordnung. Die Affinität der Umwandlung von Goethit in kristallisiertes Eisenoxyd und freies Wasser kann aber bei Zimmertemperatur nur sehr klein sein.

Dementsprechend setzt der Alterungsprozeß so sein, daß ein Teil der amorphen Substanz die zum kristallisierten Eisenoxyd führende Alterungsreihe beschreitet, während ein anderer Teil sich in der Richtung gegen Goethit umwandelt. R. Zsigmondy[1]) nimmt bereits in den Primärteilchen der Eisenoxydhydrosole die gleichzeitige Existenz von amorpher Substanz, kristallisiertem Eisenoxyd und kristallisiertem Eisenoxyd-monohydrat (oder kristallisiertem Oxychlorid) als sicher nachgewiesen an.

Bei der Alterungsreihe, die sich von dem amorphen Stoff zu kristallisiertem Eisenoxyd bewegt, ist der — namentlich von R. Willstätter und H. Kraut häufig herangezogene Vorstellungskreis sehr naheliegend, demzufolge der Vorgang in einer stets fortschreitenden zwischenmolekularen Wasserabspaltung besteht. Auf diesem Wege gelangt man außer zu freiem Wasser zunächst zu instabilem kristallisierten Eisenoxyd mit gedehntem Gitter, das schließlich in das stabilere kristallisierte Eisenoxyd mit normalem Gitter überzugehen vermag. Das Endprodukt dieser Alterungsreihe hat im Vergleich zu dem Ausgangssystem (von der gleichen analytisch-chemischen Gesamtzusammensetzung) die höheren Wasserdampfdrucke, die höheren spezifischen Wärmen und die geringere Aktivität.

Bei der Alterungsreihe, die sich von dem amorphen Stoff zum Goethit bewegt, tritt zunächst eine Verfestigung der Bindung des Wassers ein. Die Verfestigung erfaßt nicht nur 1 Mol H_2O, sondern geht über 3 Mole H_2O (auf je 1 Mol Fe_2O_3) hinaus. Dieses prägt sich in der Verringerung des Wasserdampfdruckes und einer Verringerung der spezifischen Wärmen aus. Die sich etwa daran anschließenden weiteren Umbildungen sind bis jetzt nicht messend verfolgt worden. Immerhin ist es sicher, daß bis jetzt in dem alternden Gel keine anderen kristallisierten Hydrate als der Goethit beobachtet wurden. Das Endprodukt dieser Alterungsreihe — der Goethit — hat im Vergleich zum Ausgangssystem den niedrigeren Wasserdampfdruck, die niedrigere spezifische Wärme und die geringere Aktivität.

Wenn auch nur der zum Goethit führende Vorgang bei Zimmertemperatur der Weg zu dem endgültigen Gleichgewicht ist, so wird sich doch stets ein mehr oder minder großer Anteil auch dann in kristallisiertes Eisenoxyd beginnen umzuwandeln, selbst wenn genügend Wasser zur vollständigen Goethitbildung vorhanden ist. Die

[1]) R. Zsigmondy, „Kolloidchemie", 5. Aufl. II. Teil, S. 132. (Verlag O. Spamer, Leipzig 1927.)

Goethitbildung wird um so mehr bevorzugt werden, je mehr Wasser vorhanden ist. Außerdem dürfte hier mit dem individuellen Einfluß von Katalysatoren, wie sie in dem niemals vollständig auswaschbaren Gel stets vorhanden sind und die die beiden Alterungsreihen in verschiedenem Maße katalytisch beeinflussen können, zu rechnen sein. Im allgemeinen kann man sagen, daß erheblich weniger der ursprünglichen amorphen Substanz sich auf den Alterungsweg in der Richtung gegen den Goethit begibt, als es dem Gesamtgehalt des Systemes an Wasser stöchiometrisch möglich wäre. Dieser Umstand dürfte besonders stark bei Gelen in Erscheinung treten, deren Gesamtzusammensetzung sich in der Nähe von $Fe_2O_3 \cdot 1H_2O$ bewegt. Trotzdem das hier vorhandene Wasser zu einer vollständigen Umwandlung des Eisenoxyds in Goethit auslangen würde, wird von einem großen Anteil die Alterung in der Richtung gegen kristallisiertes Eisenoxyd, unter Abscheidung von reinem Wasser, beschritten.

Hat sich unter solchen Umständen einmal stabiles kristallisiertes Eisenoxyd gebildet, so stellt dies in Verbindung mit reinem Wasser bei Zimmertemperatur kein stabiles System dar. Die hier zu erwartende weitere Umwandlung eines solchen Systems in den Goethit konnte jedoch im Laboratorium bei Zimmertemperatur niemals durchgeführt werden; die Umwandlungsgeschwindigkeit ist viel zu gering. Hingegen ist es recht wahrscheinlich, daß die dem normalen kristallisiertem Eisenoxyd vorangehenden Alterungsstufen bei Anwesenheit der ausreichenden Wassermenge noch eines Überganges in die zum Goethit führende Alterungsreihe in verhältnismäßig kurzer Zeit fähig sind.[1])

12. Die periodischen Schwankungen der aktiven Eigenschaften. (Vorläufige Mitteilung.) Im allgemeinen wird das Fortschreiten innerhalb einer auf ein bestimmtes Endprodukt gerichteten Alterungsreihe mit einer fortschreitenden Verminderung der aktiven Eigenschaften verbunden sein. Es ist aber sehr gut vorstellbar, daß der Übergang einzelner (bereits wenig aktiver) Anteile aus seiner ursprünglichen Alterungsreihe in eine Alterungsreihe, die ein

[1]) Vgl. O. Ruff, Ber. **34** (1901), 3429, Zusammenfassung, Punkt 3, woselbst auf Grund einer Zusammenstellung alles dessen, was an tatsächlichem Material damals bekannt war, gleichfalls der Schluß gezogen wird, daß das rote, aus Eisenoxydhydrat bestehende Kolloid sich zunächst langsam zu Eisenoxyd umwandelt und dann wieder langsam unter Bildung eines Hydrates Wasser chemisch bindet. — Vgl. zu diesem Abschnitt ferner die Mitteilungen von E. Wedekind und Mitarbeitern, Ber. **59** (1926), 1726; **60** (1927), 541 und 2239.

stabileres Endprodukt zum Ziele hat, von einer vorübergehenden Steigerung der aktiven Eigenschaften begleitet ist. Dies kann unbeschadet der thermodynamischen Forderung erfolgen, welche verlangt, daß auch dieser Vorgang mit Rücksicht auf seinen freiwilligen Verlauf mit einer Gesamtabnahme der freien Energie des Systems verbunden sein muß. Mit solchen zeitweilig eintretenden Übergängen kleinerer Anteile erklären wir uns einstweilen bei dem jetzigen Stand der Untersuchungen das zeitweilige Anschwellen und wieder Abklingen der aktiven Eigenschaften einiger unserer Präparate. Bei den vielen Perioden, wie sie z. B. bei dem Präparate A'_3 beobachtet wurden, scheint uns diese Erklärung (abgesehen von anderen Zusammenhängen) die bessere zu sein gegenüber der Annahme, daß innerhalb ein und derselben Alterungsreihe Stufen von abwechselnd höherer und niedrigerer Aktivität durchschritten werden. An dem Ausbau der experimentellen Grundlagen, der allein nur geeignet ist hier weitere Klärung und Sicherheit zu bringen, wird in diesem Laboratorium gearbeitet.

Wir haben nach bereits bekannten chemischen Vorgängen gesucht, deren zeitlicher Ablauf ähnliche periodische sich wiederholende Merkmale aufweist.[1]) Am bekanntesten sind wohl die periodischen Erscheinungen bei der Auflösung von Chrom in Säuren[2]) und einige „wenigstens äußerlich ähnliche Fälle".[3]) Daß die Wirksamkeit der Katalysatoren sich zeitlich periodisch verändern kann, ist namentlich der mit Katalysatoren arbeitenden chemischen Großindustrie sehr wohl bekannt. Wir verdankeu Herrn E. Birk (Aussig) die Zustimmung zu einer Mitteilung bezüglich einer von ihm beobachteten Kurve von großer periodisch wiederkehrender Regelmäßigkeit, die die Wirksamkeit eines Nickelkatalysators bei einem Oxydationsvorgang in der Abhängigkeit von der Zeit darstellt. Im gleichen Zusammenhang muß die periodisch sich verändernde katalytische Wirksamkeit des Quecksilbers bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd genannt werden.[4]) Alle diese Erscheinungen unterscheiden sich von den von uns beobachteten vor allem dadurch, daß bei jenen das Altern des Katalysators stets in Berührung mit dem zu katalysierenden Gemisch erfolgte. — In bezug auf

---

[1]) Es ist nicht möglich, an Hand der Literaturregister eine solche Zusammenstellung systematisch vorzunehmen. Bei den nachfolgenden Literaturangaben fügen wir in Klammern die Namen derjenigen Personen bei, denen wir den betreffenden Literaturhinweis verdanken.

[2]) Ostwald, Z. phys. Chem. **35** (1900), 33, 204; Brauer, Z. phys. Chem. **38** (1901), 441.

[3]) Abegg, Handbuch der anorg. Chemie, 4. Bd., 1. Abtlg. 2. Hälfte, S. 43. Vgl. auch R. Strauss u. J. Hinnüber, Z. Elektrochem. **34** (1928), 407 und die daselbst zitierte Literatur (E. Birk, Aussig).

[4]) G. Bredig u. J. Weinmayr, Z. phys. Chem. **42** (1903), 601. Vgl. auch E. K. Rideal u. H. S. Taylor, Catalysis in Theory and Practice (Macmillan and Co., London 1926), S. 390. (Eisenschimmel, Prag.)

das System Eisenoxyd-Wasser scheint uns die Beobachtung von Belang zu sein, derzufolge die Adsorption organischer Verbindungen durch Aluminiumoxydhydrate nach einer bestimmten Gesetzmäßigkeit erfolgt, während die gleichen mit Eisenoxydhydraten angestellten Versuchsreihen überhaupt zu keinem reproduzierbaren Ergebnis führten.[1]) In letzter Zeit sind auch Beobachtungen mitgeteilt worden, denen zufolge der Übergang aus einer kristallisierten Form in eine andere stabilere kristallisierte Form auf dem Wege durch eine kontinuierliche Reihe von Zuständen, die allenfalls auch amorph, ja selbst flüssig sein können, von welch letzteren Zuständen im allgemeinen eine größere Aktivität als von den kristallisierten Formen zu erwarten ist. Es handelt sich hier um den von R. Fricke röntgenspektroskopisch verfolgten freiwilligen Übergang des Bayerits in den Hydrargillit[2]) und den von G. Linck und E. Korinth beobachteten Übergang eines tetragonal kristallisierten Schwefels in monoklinen Schwefel auf dem Wege über eine vorübergehende Verflüssigung desselben.[3])

Wir verdanken die Schaffung eines röntgenspektroskopischen Laboratoriums, das im Rahmen dieses Institutes für die Zwecke der Strukturbestimmung, Materialprüfung und quantitativen Analyse errichtet wurde, der großzügigen Unterstützung seitens hiesiger Industriekreise. Die in dieser Abhandlung mitgeteilten röntgenspektroskopischen Untersuchungen sind bereits in diesem Röntgenlaboratorium gewonnen worden. Wir sind zu besonderem Dank verpflichtet den Herren Dr. Edmund Weinmann-Berlin, Gen.-Dir. Dr. A. Sonnenschein der Witkowitzer Eisenwerke, Gen.-Dir. Dr. O. Mulaček der Poldihütte, Kladno, Gen.-Dir. Dr. Löwenstein der Skodawerke, Pilsen, Gen.-Dir. Epstein der Montan- und Industrialwerke, vorm. Joh. Dav. Starck und einer großen Reihe anderer Persönlichkeiten.

---

[1]) D. P. Grettie u. R. J. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 668. Zbl. **1928**, I, 2365.

[2]) R. Fricke, Z. anorg. u. allg. Chem. **175** (1928), 255.

[3]) G. Linck u. E. Korinth, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 312. (Sieverts, Jena.)

Prag, *Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. November 1928.

Dichte, innere Reibung, Dielektrizitätskonstante, Lösungsvermögen und dissoziierende Kraft des Cyanwasserstoffs.

Von Karl Fredenhagen und Johannes Dahmlos.

Mit einer Figur im Text.

Die Frage nach der Konstitution der Blausäure und ihrer Salze hat die Chemiker zeitweise sehr lebhaft beschäftigt. Man glaubte zunächst aus dem Verlauf chemischer Umsetzungen eine Entscheidung zugunsten der Nitril- oder Isonitrilformel treffen zu können, mußte aber bald einsehen, das auf diesem Wege keine eindeutige Lösung des Problems möglich ist, da mit Umlagerungen stets gerechnet werden muß. Die Konstitution der Metallcyanide ist daher noch ganz unentschieden. Dagegen scheint für die Blausäure selbst nach den refraktometrischen Messungen von K. H. Meyer und Hopff [1]) die Nitrilform erwiesen zu sein.

Scheint demnach in rein chemischer Beziehung Klarheit über diesen eigenartigen Körper zu herrschen, so bleibt in physikalischer und physikalisch-chemischer Beziehung noch einige Arbeit zu leisten. Bredig, der früher schon eingehendere Messungen der Dielektrizitätskonstanten ausgeführt hatte [2]) hat dann zusammen mit Teichmann [3]) zum ersten Male die kritischen Daten der Blausäure und die Dampfdruckkurve bestimmt und aus letzterer die Verdampfungswärme berechnet. Ferner führten sie die Messung der Oberflächenspannung bei einigen Temperaturen durch und gelangten durch Anwendung der Regel von Eötvös und aus dem Werte der Trouton'schen Konstanten zu dem Ergebnis, daß die Blausäure zu den „Assoziierten Flüssigkeiten" gehört. In einer Diskussionsbemerkung zu dieser Arbeit von Bredig und Teichmann führt P. Walden [4]) aus: „Die soeben von Herrn Bredig mitgeteilten neuen physikalischen Konstanten dieses so eigenartigen Körpers sind für die Lehre von den Lösungsmitteln und Elektrolytlösungen von besonderer Bedeutung. Die Blausäure hat ein großes Dipolmoment. Sie ähnelt darin ja dem Wasser. Sie

[1]) K. H. Meyer u. Hopff, Ber. 54 (1921), 1709.
[2]) G. Bredig, Z. angew. Chem. 36 (1923), 456.
[3]) G. Bredig u. Teichmann, Z. Elektrochem. 31 (1925), 449.
[4]) l. c., Z. Elektrochem. 31 (1925), 449.

hat ein hohes Lösungsvermögen für anorganische Salze, was wiederum unerwartet ist. Wir erkennen aus den von Herrn BREDIG angeführten Zahlenwerten, daß der flüssige Cyanwasserstoff zu den stark assoziierten Medien gehört, daß derselbe wegen der sehr großen D.K.-Werte ein vorzügliches Ionisierungsmittel ist, anorganische Salze in erheblichem Maße löst, zur Solvatbildung neigt usw. Die Blausäure hat offenbar eine sehr geringe innere Reibung. Zur Vervollkommnung unserer Kenntnisse wäre es vielleicht noch wünschenswert, daß an reinem flüssigem Material auch eine Untersuchung der inneren Reibung bei verschiedenen Temperaturen sowie eine Revision der Dichtewerte und der D.K.-Werte ausgeführt würde."

Die hier vorgetragene Ansicht WALDEN's, daß die Blausäure wegen ihrer sehr großen Dielektrizitätskonstanten ein vorzügliches Ionisierungsmittel sei und anorganische Salze in erheblichem Maße löse, ist auch sonst in der Literatur allgemein vertreten. Diese Ansicht steht aber im Widerspruch zu der einzigen größeren Experimentaluntersuchung über das Verhalten der Blausäure als elektrolytisches Lösungsmittel, nämlich der Arbeit von KAHLENBERG und SCHLUNDT.[1])

Es schien uns deshalb wesentlich einerseits nachzuprüfen, ob die Dielektrizitätskonstante der Blausäure wirklich die hohen von BREDIG gefundenen Werte besitzt — BREDIG selbst hält eine Nachprüfung der von ihm gefundenen Werte für wünschenswert — und andererseits die Messungen von KAHLENBERG und SCHLUNDT einer Nachprüfung zu unterziehen und einige ergänzende Versuche auszuführen.

Wir haben weiter die Dichte der flüssigen Blausäure, ihre innere Reibung und auch die Dampfdichte der gasförmigen Blausäure bestimmt, über die bisher nur sehr wenige und alte, teils noch gar keine Bestimmungen vorlagen.

A. Darstellung und Leitfähigkeit des Cyanwasserstoffs.

In einem geräumigen Rundkolben ließen wir eine Mischung aus gleichen Raumteilen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser in eine Lösung von reinstem Cyankalium eintropfen. Das entwickelte Gas wurde zunächst über Chlorcalcium, dann über Phosphorpentoxyd getrocknet und in einem mit Phosphorpentoxyd beschickten Vorratsgefäß kondensiert. Durch Auspumpen der Apparatur mit

[1]) L. KAHLENBERG u. H. SCHLUNDT, Journ. phys. Chem. 6 (1902), 447.

der Wasserstrahlpumpe wurde die Destillation wesentlich erleichtert. Die so gewonnene Säure wurde nach nochmaliger Zwischenkondensation in ein Leitfähigkeitsgefäß destilliert. Das spezifische Leitvermögen des Destillats betrug $0{,}60 \cdot 10^{-6}$ reciproke Ohm bei 0° C. Die besten Destillate von KAHLENBERG und SCHLUNDT hatten ein Leitvermögen von $= 0{,}47 \cdot 10^{-5}$, während BREDIG für 0° C $0{,}45 \cdot 10^{-6}$ reciproken Ohm als Leitfähigkeit angibt. Da uns eine größere Menge KAHLBAUM'scher wasserfreier Blausäure in eingeschmolzenen Flaschen zu je 50 g zur Verfügung stand, wurden auch hiermit Versuche unternommen. Der durch längere Aufbewahrung gelb oder schwach braun gewordene Inhalt der Ampullen lieferte bei der Destillation vollkommen farblose Kondensate, die nach genügender Trocknung und Zwischendestillation die gleiche spezifische Leitfähigkeit aufwiesen wie der aus Cyankalium und Schwefelsäure gewonnene Cyanwasserstoff. Es wurde deshalb bei den späteren Untersuchungen nur noch das KAHLBAUM'sche Produkt benutzt.

B. Die Dielektrizitätskonstante des Cyanwasserstoffs.

Zur Messung wurde die schon beim Fluorwasserstoff[1]) beschriebene Anordnung benutzt. Als Meßkondensator diente eine Art Leitfähigkeitsgefäß mit zwei quadratischen Platinelektroden von 1 cm² Oberfläche, die sich im Abstand von 0,5 cm gegenüberstanden. Um im Innern des Kondensators das System Platin–Glas–Dielektrikum zu vermeiden, waren die die Elektroden tragenden Platindrähte nur außen mit Einschmelzglas umgeben. Es erwies sich als notwendig, den Kondensator mit einem Überzug von Stanniol zu versehen, da sonst erhebliche Streuung und eine Vergrößerung der Kapazität eintrat, sobald sich außen eine leitende Badflüssigkeit befand.

In den Meßkondensator wurde eine passende Menge Blausäure eindestilliert, der Kondensator von der Destillationsapparatur abgenommen und in ein Gefäß mit Tetrachlorkohlenstoff gehängt. Dieses Gefäß befand sich in einem geräumigen Dewarbecher, der mit Eis–Kochsalzmischung beschickt war. Das Ganze wurde unter stetem Rühren einer langsamen Temperatursteigerung überlassen, die in 15—20 Stunden von $-14°$ C bis 22° C führte. Von Zeit zu Zeit wurde die Kapazität gemessen und die zugehörige Temperatur abgelesen. Da die Kapazitätsmessung nur einige Sekunden dauert, bleibt die Temperatur während der Meßzeit prak-

[1]) K. FREDENHAGEN u. J. DAHMLOS, Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1929), 272.

tisch konstant. Es wurden mehrere Meßreihen mit verschiedenen Kondensatorfüllungen durchgeführt. Die erhaltenen Werte stimmten bis auf 1% überein. Die für eine bestimmte Temperatur gemessenen Werte waren jederzeit reproduzierbar. Ich gebe im folgenden eine Tabelle von graphisch ausgeglichenen Werten wieder (Tabelle 1).

Tabelle 1.

t° C	D.K.	D.K.	t° C	D.K.	D.K.
− 13,4	194,4	227	+ 4,0	144,5	
− 12,1	189,2	219	+ 7,0	138,4	
− 10,5	183,3	205	+ 10,2	132,1	132
− 8,0	175,0		+ 13,0	127,6	
− 5,3	168,9	180	+ 15,6	122,9	123
− 3,0	161,0	171	+ 17,0	120,5	
− 1,0	155,7	165	+ 20,0	116,1	
+ 1,1	149,8	156	+ 22,1	113,2	114

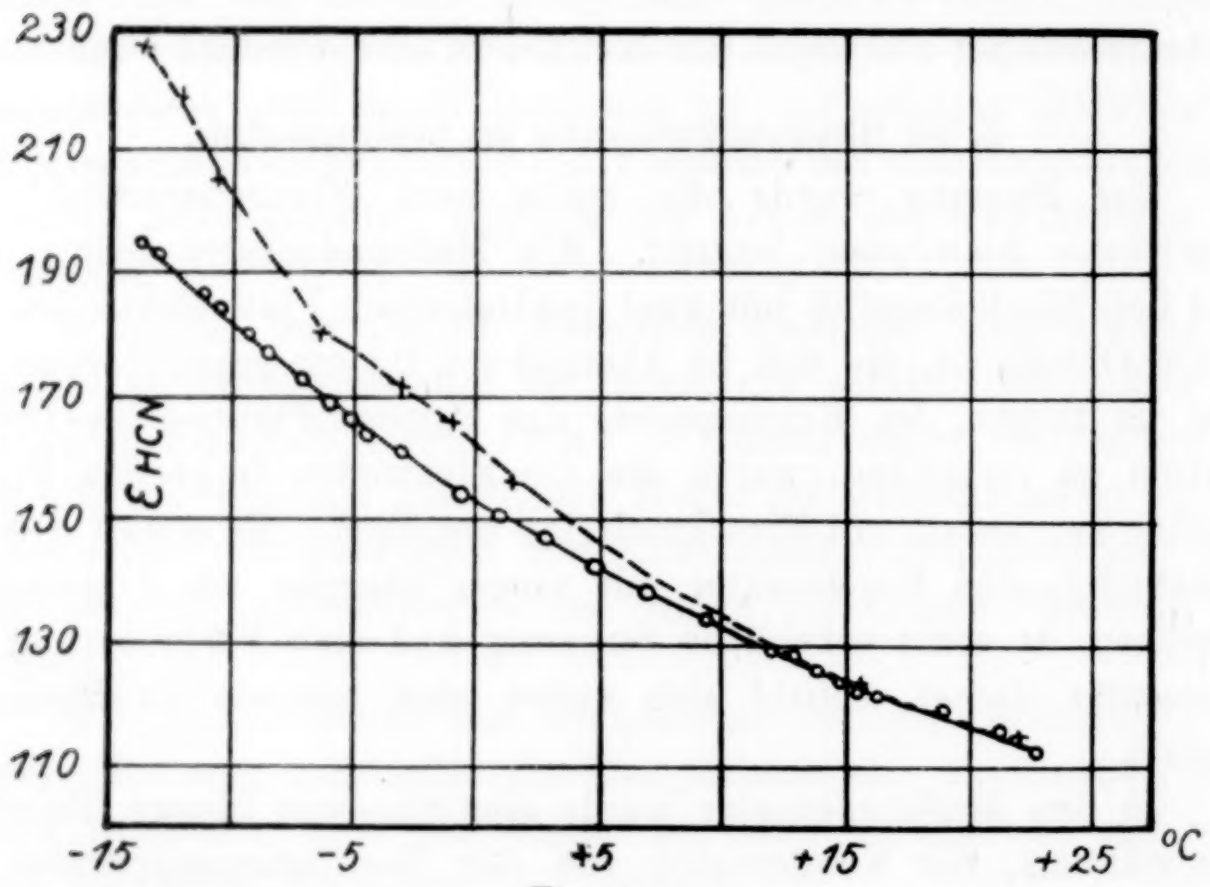


Fig. 1.

Die gemessenen Werte befinden sich in Spalte 2 (D.K.). Die in Spalte 3 aufgeführten Zahlen sind der Arbeit von Bredig entnommen.[1]) Fig. 1 gibt eine graphische Darstellung der gemessenen Werte und einen Vergleich mit den von Bredig gefundenen. Die gestrichelte Kurve stellt die Bredig'schen Messungen dar, die ausgezogenen die unseren. Die Übereinstimmung läßt bei den Temperaturen von 10° aufwärts nichts zu wünschen übrig. Bei den

[1]) G. Bredig, Z. angew. Chem. 36 (1923), 456.

tieferen Temperaturen liegen die von uns gemessenen Werte erheblich unter den BREDIG'schen und zwar nimmt die Diskrepanz mit abnehmender Temperatur ganz erheblich zu, um bei $-13{,}4^0$ C etwa 16% zu erreichen. Woher dieser immerhin beträchtliche Unterschied rührt, vermögen wir nicht zu sagen. Andere Messungen, die zum Vergleich herangezogen werden könnten, liegen in der Literatur nicht vor. Es gibt zwar noch eine ältere Bestimmung von SCHLUNDT[1]), der bei 21^0 C die D.K. zu 95 fand, doch arbeitete dieser Forscher mit einer Wellenlänge von 84 cm, während die Wellenlänge unseres Schwingungskreises 300 m betrug. BREDIG führte seine Messungen nach der ursprünglichen NERNST'schen Methode unter Anwendung eines POULSEN'schen Tikkers durch.

Man findet jedenfalls bei der Blausäure die höchsten bisher gemessenen D.K.-Werte. Der Temperaturkoeffizient nimmt mit steigender Temperatur ab. Die D.K. verläuft in einer gegen die Temperaturachse schwach konvex gekrümmten Kurve. Hinsichtlich ihrer Dielektrizitätskonstante übertrifft also die Blausäure den Fluorwasserstoff und das Wasser.

C. Die Dichte und innere Reibung des Cyanwasserstoffs.

Die Frage nach der inneren Reibung der Blausäure ist wichtig für die Beurteilung der von KAHLENBERG und SCHLUNDT[2]) bei einigen gelösten Salzen gefundenen abnorm hohen Äquivalentleitfähigkeiten.

Da beabsichtigt war, die Viskosität in einem größeren Temperaturgebiet zu untersuchen, mußten wir zunächst Dichtemessungen ausführen. Die Dichte der wasserfreien Blausäure ist schon von GAY-LUSSAC bei 7^0 C und 18^0 C bestimmt worden. Außerdem liegen noch drei Messungen neueren Datums vor. Ich stelle die bisher bekannten Dichtewerte in Tabelle 2 zusammen:

Tabelle 2.

t^0 C	d	Autor
+ 7	0,7058	GAY-LUSSAC (1811, 1815)
+ 18	0,6969	GAY-LUSSAC
+ 10	0,7018	K. H. MEYER u. HOPFF
+ 18	0,6919	BREDIG u. TEICHMANN
+ 20	0,6884	ENKLAAR[3])

Tabelle 3.

t^0 C	d	t^0 C	d
− 13	0,7326	+ 4	0,7096
− 10	0,7285	+ 6	0,7070
− 6	0,7230	+ 10	0,7017
− 4	0,7204	+ 15	0,6950
0	0,7150	+ 20	0,6884

[1]) SCHLUNDT, Journ. phys. Chem. **5** (1901), 191.

[2]) KAHLENBERG u. SCHLUNDT, l. c.

[3]) C. J. ENKLAAR, Rec. trav. Chim. **42** (1903), 1000.

Wir haben die Dichtemessungen besonders auf die tieferen Temperaturen bis zum Schmelzpunkt abwärts ausgedehnt. Für die Bestimmungen diente ein Dilatometer von etwa 2 cm^3 Fassungsvermögen mit angesetzter geteilter Capillare, in das die Blausäure eindestilliert wurde. Die Volumverhältnisse und der Ausdehnungskoeffizient des Dilatometers wurden nach den üblichen Verfahren ermittelt. Die in Tabelle 3 mitgeteilten Dichtewerte können eine Genauigkeit bis auf eine Einheit der dritten Dezimale beanspruchen. Die Temperaturabhängigkeit ist ziemlich genau linear. Der von Gay-Lussac bei 7° C gefundene und die übrigen drei in Tabelle 2 angegebenen Werte fügen sich dem von uns gefundenen Verlauf sehr gut ein. Nur Gay-Lussac's Wert bei 18° C fällt etwas heraus.

Die Viskositätsmessungen wurden nach der Strömungsmethode in einem besonders gebauten Viskosimeter durchgeführt, das bereits zu Messungen mit flüssigem Ammoniak gedient hatte. Die Ausflußzeiten wurden sowohl bei aufsteigendem als auch bei absteigendem Temperaturgang gemessen. Bei einer gesamten Ausflußzeit von etwa 60 Sekunden wichen die für eine bestimmte Temperatur erhaltenen Werte um nicht mehr als 0,2 Sekunden voneinander ab, was einem Fehler von 0,7 % entspricht. Als Vergleichssubstanz diente Wasser, dessen Ausflußzeit bei 20,8° C 177,2 Sekunden betrug.

Folgende Tabelle 4 gibt die erhaltenen Werte für die innere Reibung η in CGS-Einheiten (Tabelle 4).

Tabelle 4.

t^0 C	$\eta \cdot 10^5$	t^0 C	$\eta \cdot 10^5$
− 7,5	259,1	11,8	216,0
0,5	240,2	15,1	211.2
5,0	232,3	18,4	205,1
8,0	224,5	20,2	201,4
10,8	218,4		

Für Wasser beträgt der Reibungskoeffizient bei 20,2° C etwa $\eta \cdot 10^5 = 1020$. Die Blausäure ist also ungefähr 5 mal fluider als Wasser. Die Vermutung Walden's hat sich demnach bestätigt.

D. Löslichkeiten und Leitfähigkeiten in Cyanwasserstoff.

Zu dieser Frage liegt an experimentellem Material neben einer kurzen Arbeit von Centnerszwer[1]), der die Leitfähigkeit von Kaliumjodid und Trimethylsulfoniumjodid in verschiedenen Verdünnungen

[1]) Centnerszwer, Z. phys. Chem. **39** (1902), 220.

untersuchte, eine umfangreichere Arbeit von KAHLENBERG und SCHLUNDT[1]) vor. Diese beiden Forscher haben die Leitfähigkeit einer großen Zahl anorganischer und organischer Stoffe in wasserfreier Blausäure gemessen. Die von ihnen erhaltenen Resultate stehen in scharfem Gegensatz zu der Ansicht, daß das Lösungs- und Ionisierungsvermögen eines Lösungsmittels in erster Linie von seiner Dielektrizitätskonstanten abhängt. Nachdem nun der ungewöhnlich große Wert der Dielektrizitätskonstanten der Blausäure völlig sichergestellt ist, erscheint es notwendig, die Ergebnisse von KAHLENBERG und SCHLUNDT eingehender zu betrachten, einige besonders auffallende Resultate einer Nachprüfung zu unterziehen und einige ergänzende Versuche auszuführen.

KAHLENBERG und SCHLUNDT fanden folgendes:

1. Leicht löslich in Blausäure, aber Nichtelektrolyte sind: Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Phenol, Pikrinsäure, ferner eine große Zahl organischer Stoffe, u. a. die Alkaloide Nikotin, Theobromin, Koffein, Papaverin.

2. Löslich, aber sehr schlechte Leiter sind Essigsäure, Trichloressigsäure, o-Nitrobenzoesäure, Amidobenzoesäure, ferner Arsentrichlorid und Antimontrichlorid.

3. Es sind löslich und liefern Lösungen geringer Leitfähigkeit Wismuttrichlorid, Silbernitrat, Phosphoroxychlorid, Acetylchlorid und die Alkaloide Strychnin, Morphin, Brucin, Atropin, Kokain.

4. Gute Elektrolyte sind Kaliumjodid, Kaliumpermanganat, Kaliumcyanat, Ferrichlorid, Antimonpentachlorid, Chlorwasserstoff, Schwefeltrioxyd, Schwefelsäure.

5. Spurenweise Löslichkeit wurde durch Anstieg der Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen über die des reinen Lösungsmittels bei folgenden Stoffen gefunden: Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Natriumbromid, Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Kaliumsulfat, Kaliumchromat, Kobaltchlorid, Kaliumjodid, Mercurichlorid, Mercuribromid, Silbercyanid, Silbercyanat.

6. Unlöslich in Blausäure sind Calciumchlorid, Bariumchlorid, Calciumnitrat, die Halogenide des Bleis, Mercurochlorid, Mercurijodid, Kupfersulfat, Cuprocyanid, Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid, Silberchlorid, Silbercyanid, Chromtrioxyd, Phosphorpentoxyd, Oxalsäure.

---

[1]) KAHLENBERG u. SCHLUNDT, l. c.

Schon aus dieser rein qualitativen Zusammenstellung geht hervor, daß das Lösungsvermögen der Blausäure jedenfalls recht gering ist. Alle unter 6. stehenden anorganischen Salze sind nach KAHLENBERG und SCHLUNDT ganz unlöslich und die Löslichkeit der unter 5. angeführten, zum Teil typischen Elektrolyte kann auch nur recht klein sein. Um einen Einblick in die Größenordnung der Löslichkeit zu gewinnen, haben wir die Löslichkeit von Kaliumchlorid, Kaliumnitrat, welche beide der Rubrik 5 angehören, sowie von dem noch nicht untersuchten Kaliumcyanid und die Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen dieser drei Salze gemessen. Es wurde zunächst Cyanwasserstoff in ein geeignetes Meßgefäß destilliert und seine Eigenleitfähigkeit bestimmt, darauf wurde eine abgewogene Salzmenge in die Flüssigkeit hinabgestoßen. Durch eine besondere Überlaufvorrichtung konnte das Salz mehrere Male mit reinem Lösungsmittel ausgewaschen werden, um eventuell vorhandene leitende Verunreinigungen herauszulösen. Es wurde dann durch längeres Erwärmen und Umschütteln bis zur Sättigung gelöst. Diese war erreicht, wenn die Leitfähigkeit sich nicht mehr erhöhte. In folgender Tabelle 5 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Sie beziehen sich auf die Temperatur 0° C. Die Konzentrationen der gesättigten Lösungen sind in Mol/Liter ausgedrückt. Zum Vergleich sind in der dritten Spalte die Löslichkeiten der Salze in Wasser angeführt.

Tabelle 5.

	c in HCN	$\varkappa$ reciprok. Ohm	c in H_2O
KCN	0,10	0,0085	Sehr groß
KCl	0,037	0,0044	3,12
KNO_3	0,050	0,0103	1,58

Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug in den drei Versuchen $K = 0{,}73 \cdot 10^{-6}$, $0{,}67 \cdot 10^{-6}$, $2{,}21 \cdot 10^{-6}$. Die Löslichkeit des Kaliumchlorids in Blausäure beträgt demnach etwa $^1/_{100}$, die des Kaliumnitrats etwa $^1/_{30}$ von der in Wasser. Ähnlich werden die Verhältnisse bei den übrigen unter 5. angeführten Salzen liegen. Für Ammoniumchlorid z. B. beträgt die Löslichkeit in Blausäure nach KAHLENBERG und SCHLUNDT 0,015 Mol/Liter, in Wasser dagegen 4,35 Mol/Liter. Hier ist das Verhältnis sogar $^1/_{300}$.

Es ist hier noch ein Wort über das Kaliumcyanid zu sagen. Wir benutzten gut getrocknetes reinstes KAHLBAUM'sches Salz. Dies färbte sich schon im Dampf der Blausäure gelb und lieferte eine

gelbbraune Lösung. Beim Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde die Lösung schließlich dunkelbraun und hinterließ das Salz als tiefbraune Masse. Kaliumcyanid scheint demnach die Verharzung der Blausäure, die sonst erst nach längerer Zeit eintritt, katalytisch zu beschleunigen.

Wie steht es nun mit den Leitfähigkeiten in Blausäure? Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Trichloressigsäure und Essigsäure zeigen in Blausäure nach KAHLENBERG und SCHLUNDT Äquivalentleitfähigkeiten, die erheblich unter den betreffenden Werten für wäßrige Lösungen bei gleicher Konzentration liegen, und zwar sind die Werte etwa um das 10—100fache kleiner. Da die innere Reibung der Blausäure überdies nur $^1/_5$ von der des Wassers ist, so können die genannten Säuren in Cyanwasserstoff nur sehr wenig in Ionen gespalten sein. Eigenartig ist das Verhalten des gelösten Chlorwasserstoffs. KAHLENBERG und SCHLUNDT fanden, daß die Lösungen dieses Stoffes in Blausäure um so geringere Leitfähigkeit aufweisen, je kleiner die Eigenleitfähigkeit der benutzten Blausäure vor dem Zusatz war. Außerdem zeigten die Lösungen eine zeitliche Zunahme des Äquivalentleitvermögens, die in einem Falle bei einer Verdünnung von $v = 16{,}67$ Liter/Mol von 14,56 sofort nach der Auflösung auf 74,3 nach Verlauf von 2 Stunden stieg. Die Ursache für diesen Anstieg kann wohl nur in der Anwesenheit von Verunreinigungen und einer langsamen chemischen Reaktion liegen. Der wahre Wert des Äquivalentleitvermögens der HCl in Blausäure liegt jedenfalls noch unter den gemessenen kleinsten Werten, so daß also auch HCl in HCN nur sehr schwach dissoziiert sein kann.

Tabelle 6.

Kaliumjodid.

v	Λ
12,04	254,1
27,07	278,0
81,57	300,4
212,6	308,2
452,5	324,8

Tabelle 7.

Kaliumpermanganat.

v	Λ
5,534	142,1
9,890	214,1
23,40	263,5
104,5	310,5
195,0	340,2
1329	511,0

Im Gegensatz zu diesen Säuren zeigt eine Reihe von Salzen wie Kaliumjodid, Kaliumcyanat, Kaliumrhodanid, Kaliumnitrat, Kaliumchromat, Kaliumpermanganat, Ferrichlorid ganz enorm große Äquivalentleitfähigkeitswerte, die die in wäßrigen Lösungen um das

Mehrfache übertreffen. Wir geben hier zwei Tabellen von KAHLENBERG und SCHLUNDT wieder, die den Verlauf des Äquivalentleitvermögens von Kaliumjodid und Kaliumpermanganat mit steigender Verdünnung v in Liter/Mol zeigen (Tabellen 6 und 7).

Während beim Kaliumjodid der Verlauf einigermaßen normal ist, und Annäherung an einen Grenzwert erkennen läßt, fällt beim Kaliumpermanganat die enorme Zunahme von Λ selbst bei großen Verdünnungen auf, ein Verhalten, das auf irgendwelche sekundäre Einflüsse hindeutet, die ja auch bei Lösungen von Kaliumpermanganat in Blausäure durchaus wahrscheinlich sind. Auch bei den übrigen von KAHLENBERG und SCHLUNDT gemessenen Salzen sind die Grenzwerte wenig ausgeprägt, und es ist deshalb kaum möglich, aus ihren Messungen quantitative Schlüsse auf den Dissoziationsgrad dieser Salze zu ziehen. Das Auftreten großer Werte für die Äquivalentleitvermögen erklärt sich zu einem Teil aus der geringen inneren Reibung der Blausäure. Zum anderen Teil wird man an den Einfluß von Verunreinigungen oder von Reaktionen mit dem Lösungsmittel selbst zu denken haben, wie in den Beispielen der Salzsäure oder des Kaliumpermanganats.

KAHLENBERG und SCHLUNDT geben u. a. auch eine Tabelle der Äquivalentleitfähigkeit von Silbernitrat in Blausäure bei drei Verdünnungen, doch konnten wir feststellen, daß dieses Salz sich nicht indifferent gegen Blausäure verhält. In Blausäuredampf gebracht, entwickelt das Salz stark sauer riechende Dämpfe von Salpetersäure und geht in Silbercyanid über. Von 0,03 g fein gepulvertem und getrocknetem Silbernitrat lösen sich in 7,1 cm^3 wasserfreier Blausäure kaum merkliche Mengen. Es bildet sich auch hier schwerlösliches Silbercyanid, von dem ein kleiner Teil wohl als komplexe Säure $HAg(CN)_2$ in Lösung geht. Diese scheidet sich in Form weißer Kristallblättchen beim Abdampfen der Blausäure aus und gibt mit Wasser eine sauer reagierende Lösung. Das von KAHLENBERG und SCHLUNDT beobachtete geringe Äquivalentleitvermögen rührt wahrscheinlich von der aus dem Silbernitrat abgespaltenen Salpetersäure her.

Aus dem vorliegenden experimentellen Material ergibt sich, daß wasserfreie Blausäure kein gutes Lösungsmittel für anorganische Verbindungen ist, etwa dem Wasser vergleichbar. Eine Reihe von Säuren, die in Wasser als ausgesprochene Elektrolyte gelten, leiten in Blausäure ausgesprochen schlecht, können also nur sehr schwach dissoziiert sein. Und die große Zahl der von KAHLENBERG und

Schlundt in ihren Rubriken 5 und 6 aufgeführten anorganischen Salze, die in Wasser ihrer Mehrzahl nach leicht löslich und typische Elektrolyte sind, zeigen in Blausäure nur geringe oder überhaupt nicht mehr nachweisbare Löslichkeiten und Leitfähigkeiten.

Aber auch bei den Salzen mit scheinbar großem Äquivalentleitvermögen bleibt der Grad der elektrolytischen Dissoziation unbestimmt. Die Messungen von Kahlenberg und Schlundt geben jedenfalls auch für diese wenigen Salze nicht die Berechtigung von vollständiger oder auch nur nahezu vollständiger Dissoziation zu reden.

Kahlenberg und Schlundt ziehen aus ihren Messungen, die in den wesentlichen Punkten als hinreichend gesichert gelten können, den folgenden Schluß: „Wenn die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen in flüssiger Blausäure im Vergleich mit der Leitfähigkeit von Lösungen in Wasser, flüssigem Ammoniak, flüssigem Schwefeldioxyd usw. betrachtet werden, wird es augenscheinlich, daß die Leitfähigkeit einer Lösung nicht bestimmt wird durch die D.K. des Lösungsmittels, seinen Polymerisationszustand oder seine Restvalenzen, sondern vielmehr durch die spezifische Natur der Verbindungen, die gebildet werden, wenn Gelöstes und Lösungsmittel bei der Entstehung der Lösung aufeinander einwirken.“[1])

Dieser Schlußfolgerung werden wir im wesentlichen zustimmen können, und es ist bedauerlich, daß diese Arbeit nicht die Beachtung gefunden hat, die sie in Wahrheit verdient. Es scheint, daß allein die Tatsache der großen D.K. zu der Ansicht geführt hat, daß die Blausäure ein vorzügliches Lösungs- und Ionisierungsmittel sein müsse.

Weiteres Material dafür, daß bei dem Lösungs- und Ionisierungsvermögen der Lösungsmittel spezifische Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem eine ausschlaggebende Rolle spielen, hat Fredenhagen an anderen Stellen zusammengestellt[2]) und hierbei auch die Grundlagen einer Theorie entwickelt, wie diese spezifischen Wechselwirkungen und damit das Zustandekommen der elektrolytischen Dissoziation zu deuten sind.

---

[1]) Kahlenberg u. Schlundt, l. c.

[2]) K. Fredenhagen, Z. phys. Chem. **128** (1927), 1, 239; **134** (1928), 33, sowie zwei weitere zur Zeit im Druck befindliche Arbeiten.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Dichte, die innere Reibung und die Dielektrizitätskonstante der flüssigen Blausäure und zugleich der Gang ihrer Temperaturabhängigkeiten in dem Intervall zwischen Schmelz- und Siedepunkt festgelegt.

2. Einige der schon von KAHLENBERG und SCHLUNDT ausgeführten Löslichkeits- und Leitfähigkeitsmessungen anorganischer Salze in flüssiger Blausäure wurden nachgeprüft und die gleichen Ergebnisse erhalten.

3. Hiermit wurde der schon von diesen Forschern gezogene Schluß bestätigt, daß die Blausäure trotz ihrer ungewöhnlich großen Dielektrizitätskonstanten nur ein mäßiges Lösungs- und Ionisierungsvermögen für anorganische Salze besitzt.

Greifswald, *Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie, den 24. November 1928.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1928.

Über die Verfärbung dünner Silberjodidschichten im Licht.

Von Ernst Jenckel.

Mit einer Figur im Text.

Wenn Jod-haltige Luft über ein Silberplättchen strömt, so läuft die Oberfläche des Plättchens gleichmäßig an, auf der unteren Seite dagegen entstehen in der Nähe des Randes Ringe verschiedener Farben, während die Mitte des Plättchens unverändert bleibt. Aus der Reihenfolge dieser Ringe mit normalen Anlauffarben folgt, daß die Unterseite des Plättchens mit einer keilförmigen Silberjodidschicht bedeckt ist, deren Dicke nach der Mitte des Plättchens hin sehr stark abnimmt.

Bei Belichtung ändern sich die Farbtöne der vorhandenen Ringe und neue Farbenringe entstehen in den äußeren Teilen der unveränderten Mitte.[1]) Im folgenden soll gezeigt werden, daß diese Farbenänderungen auf die Bildung von feinverteiltem Silber in der Silberjodidschicht zurückzuführen sind.[2]) Aus der Theorie von G. Mie[3]) ergeben sich die Farben und Intensitäten des abgebeugten Lichtes feinverteilter Metallteilchen verschiedener Größe. Die abnorme Farbe ist eine Mischfarbe der Interferenzfarbe der Jodidschicht und verursacht durch die in ihr befindlichen fein verteilten Silberteilchen.

Die Anlauffarben sind nur bis zu 57 $\mu\mu$ dicken Silberjodidschichten sichtbar, aber durch die Silberteilchen werden auch dünnere Jodidschichten noch gefärbt und dadurch sichtbar.

Die Änderung der Anlauffarben eines Silberjodidkeils bei der Belichtung.

Im diffusen Tageslicht, schneller im Sonnenlicht, ändern sich die Farben der Ringe und neue Farbenringe bilden sich auf der silberweißen, scheinbar unveränderten Mitte des Plättchens. In Tab. 1 sind diese Farbenänderungen mit zunehmender Dauer der Belichtung verzeichnet. Der Farbton der inneren Ringe bis etwa zum Hellblau der zweiten Ordnung sowie der Ringe der ursprünglich unveränderten

[1]) G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem **111** (1920), 78.
[2]) Vgl. auch R. Lorenz u. K. Hiege, Z. anorg. Chem. **92** (1915), 35.
[3]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25** (1908), 377.

Mitte ändert sich mehrmals und die ersten Änderungen treten schon nach 8 Minuten Belichtung in zerstreutem Tageslicht ein. Der Farbton der äußeren Ringe dagegen, vom Hellblau der zweiten Ordnung an aufwärts, ändert sich zunächst nicht, sondern die Farbenringe werden mit steigender Belichtungsdauer immer matter und nach sehr langer Belichtung (etwa 5 Stunden Sonnenlicht) rötlich-braun. Bei weiterer Belichtung ändern sich die Farben nicht mehr merklich.

Die Entstehung der abnormen Farben.

Die abnormen Farben entsprechen bei dünnen Jodidschichten, welche keine Interferenzfarben zeigen, den Farben feiner Silberteilchen, und in dickeren Schichten zeigen sie teilweise die reine Farbe der Silberteilchen und teilweise deren Mischfarben mit den Interferenzfarben. Diese Auffassung läßt sich begründen:

1. aus dem Vergleich der beobachteten Farben mit denen feinverteilten Silbers nach der Theorie von G. Mie[1]),
2. durch die Wiederentstehung normaler Anlauffarben bei erneuter Einwirkung von Jod.

1. Vergleich der beobachteten mit der berechneten Farbe.

Nach G. Mie[1]) gilt für die Farbe und die Intensität des seitlich abgebeugten Lichts feinverteilter Metallteilchen in Abhängigkeit von der Teilchengröße folgende Beziehung:

$$F_1 = \frac{4\pi m_0}{\lambda} \cdot \left(\frac{2\pi \varrho m_0}{\lambda}\right)^3 \cdot \left| \mathfrak{a}_1 \right|^2,$$

worin

$$\mathfrak{a}_1 = u_1 \frac{\left(\frac{m}{m_0}\right)^2 - v_1}{\left(\frac{m}{m_0}\right)^2 + 2w_1}.$$

Hierin bedeuten:

F die Strahlung, die von einem Teilchen ausgeht,
λ die Wellenlänge des einfallenden Lichts,
m_0 den Brechungsindex des Mediums,
m den komplexen Brechungsindex des Metallteilchens,
ϱ den Teilchenradius
u_1, v_1, w_1 komplexe Funktionen von $\frac{2\pi \varrho m_0}{\lambda}$.

[1]) G. Mie, l. c.

Dicke der Silberjodidschicht $\mu\mu$	unbelichtet	Bei Sonnenlicht: 1 Minute	10 Minuten	40 Minuten	60 Min.	130 Min.	6 Stunden.
		Bei Tageslicht: 8 Minuten	37 Minuten	3 Stunden	12 Stunden			
—	silberweiß	silberweiß	silberweiß	silberweiß	silberweiß	silberweiß	silberweiß	silberweiß
—	,,	,,	,,	hellbraun	hellbraun	grün [1])	grüngelb [1])	grüngelb [1])
—	,,	hellgelb	hellbraun	grün	grün	grün	,,	,,
62	hellgelb	hellbraun	grün	gelbgrün	hellgrün	hellrot	silberweiß	sehr hellrötlich
109	rot	dunkelrotviolett	dunkelblau	,,	,,	,,	,,	,,
133	blau	dunkelblau	blau	hellblau	hellrot	,,	,,	,,
156	hellblau	hellblau	hellblau	,,	hellblau	,,	,,	,,
165	sehr hellblau	sehr hellblau	sehr hellblau	,,	,,	,,	,,	,,
182	s. hellgelbgrün	sehr hellgelbgrün	sehr hellgelbgrün	sehr hellgelbgrün	sehr hellgelbgrün	,,	,,	,,
193	gelb	gelb	gelb	gelbgrün	gelbgrün	gelbgrün	gelbbraun	gelbbraun
218	rot	rot	rot	violett	violett	violett	,,	,,
289	grün	grün	grün	grün	grün	grün	,,	,,
334	rot	rot	rot	rot	rot	rot	,,	,,

Tabelle 2. Farbänderungen bei Einwirkung von Jod auf ein angelaufenes belichtetes Silberplättchen.

Dicke der Silberjodidschicht $\mu\mu$ [2])	Nicht mit Jod behandelt	Dauer der Jod-Einwirkung in Minuten: 1	2	3	4	5
—	silberweiß	hellgelb	hellgelb	hellrot	hellblau	hellgelb
—	hellbraun	braun	,,	fast weiß	fast weiß	,,
—	grün	grün	blau	hellblau	,,	,,
57—73	hellgrün	grün	braungelb	,,	,,	gelb
etwa 104	sehr hellgrün	sehr hellrot	,,	braungelb	hellgelbgrün	hellrot (n. Anl.)
114—121	sehr hellrot	,,	,,	,,	gelb	—
125—156	sehr hellblau	,,	,,	,,	rot (norm. Anl.)	—
165—193	gelb	grüngelb	grüngelb	mattrot (nor. Anl.)	—	—
218	violett	mattrot	rot (norm. Anlauf)	—	—	—
289	grün (norm. Anlauf)	grüngelb (n. Anl.)	—	—	—	—

[1]) Manchmal bemerkte man oberhalb dieser Farbe einen braunen Saum. — [2]) Berechnet aus den Farben des unbelichteten Plättchens.

Die nach der vorstehenden Gleichung berechneten Kurven, Strahlung in Abhängigkeit von der Teilchengröße bei verschiedenen Wellenlängen, ähneln in ihrer Form und in der Reihenfolge der Maxima den von E. Müller[1]) ebenfalls nach den Mie'schen Formeln berechneten Kurven für wäßrige Silbersole, wenn auch die maximale Strahlung bei gleicher Wellenlänge für Silber fein verteilt in Silberjodid etwa 4 mal größer ist als die von Silber in Wasser, während die zugehörige Teilchengröße in Silberjodid nur etwa halb so groß ist als die in Wasser. Folgende Tabelle zeigt die aus der Teilchengröße berechnete Farbe des maximal abgebeugten Lichts:

Teilchengröße	etwa 20	40	60	80 $\mu\mu$
Farbe des maximal . . abgebeugten Lichts	Blau	Grün	Gelb	Rot

Tatsächlich beobachtet man bei der Belichtung der nicht mehr sichtbaren Silberjodidschichten (dünner als 62 $\mu\mu$) die Farben Braun, Grün und Grüngelb (vgl. Tab. 1). Diese Reihenfolge entspricht der aus der Mie'schen Theorie berechneten. Zwar beobachtet man ein Braun an Stelle des nach der Theorie zu erwartenden Blaus, doch tritt auch in wäßrigen Silbersolen, die in der Durchsicht rotgelb sind (deren Teilchen also blau-grünes Licht abbeugen) beim Eintrocknen eine abnorme braune Farbe auf.[2])

Die Reihenfolge Braun, Grün, Gelb, Rot entsteht auch bei der Belichtung in Silberjodidschichten, die durch Interferenzfarben sichtbar sind, wie im folgenden gezeigt werden soll.

a) Die Farben von 62 bis 109 $\mu\mu$ AgJ.

Diese Farben verändern sich über Braun, bzw. Blau, Grün, Gelbgrün in Hellrot. Die Silberteilchen dieser Schichten wachsen, wie schon die später zu beschreibende Verdunkelung der Interferenzfarben zeigt, nicht innerhalb der Jodidschicht, sondern auf der Silberoberfläche. Da die Silberteilchen auf dem Silberplättchen die Reflexion des Lichtes schwächen, verschwinden die Interferenzfarben schon nach kurzer Belichtung und die reinen Farben der Silberteilchen werden beobachtet in der theoretisch zu erwartenden Reihenfolge.

---

[1]) E. Müller, Ann. d. Phys. **35** (1911), 500.
[2]) Lüppo-Cramer, Koll.-Z. **8** (1911), 240.

Bei weiterer Belichtung bilden sich auch innerhalb der Jodidschicht Silberteilchen. Wenn diese so weit gewachsen sind, daß sie grünes Licht abbeugen, vermischt sich dieses mit dem roten Licht der am Silberplättchen haftenden Teilchen zu weiß. Bei weiterem Wachstum der Silberteilchen innerhalb der Jodidschicht beugen diese gelbes und rotes Licht, so daß eine hellrötliche Farbe resultiert.

b) Die Farben von 156 bis 182 $\mu\mu$ AgJ.

Diese Farben verändern sich nach langer Belichtung (etwa 50 Minuten direktes Sonnenlicht) über Hellviolett in Hellrot. Diese Änderung wird bewirkt durch Silberteilchen, die nicht auf dem Silberplättchen, sondern innerhalb der Jodidschicht entstanden sind, worauf schon das Ausbleiben der später zu beschreibenden Farbenverdunkelung bei kurzer Belichtung deutet, und ferner die lange Belichtungsdauer, um die Farbenänderung überhaupt zu erzielen. Wenn die in der Jodidschicht befindlichen Silberteilchen so groß geworden sind, daß sie grünes Licht nach allen Seiten abbeugen, dann lassen sie in der Richtung des einfallenden Lichtes das zu grün komplementäre rote Licht durch, welches an der blanken Oberfläche des Silberplättchens reflektiert wird. Violett entsteht durch Mischung der Interferenzfarbe Blau mit Rot. Mit zunehmender Zahl der rot durchlässigen Teilchen muß jedoch die blaue Interferenzfarbe verschwinden, so daß aus dem Violett ein reines Rot entsteht.

Bei weiterer Belichtung bilden sich auch an der Oberfläche des Silberplättchens einige Silberteilchen. Wenn diese so groß geworden sind, daß sie grünes Licht abbeugen, dann vermischt sich dieses mit der roten Farbe der Teilchen innerhalb der Jodidschicht zu Weiß. Bei weiterem Wachstum, infolge weiterer Belichtung, beugen die Teilchen am Silberblech gelbes und rotes Licht, so daß eine hellrötlich-gelbe Farbe resultiert.

c) Die Farbe bei 133 $\mu\mu$ AgJ.

Das Blau der zweiten Ordnung (134 $\mu\mu$) nimmt zwischen den Farben geringerer und denen größerer Dicke eine Mittelstellung ein, indem es bei kurzer Belichtung seine Farbe wegen der Abscheidung von Silberteilchen auf dem Silberplättchen verdunkelt, aber bei langer Belichtung doch seine Farbe nach Hellviolett verändert, was auf Entstehung von Silberteilchen innerhalb der Silberjodidschichten hindeutet.

d) Die Farben von mehr als 193 $\mu\mu$ AgJ.

Für diese Farben, die sich nach langer Belichtung in gelbe und rötlich-bräunliche Farben verändern, läßt sich eine theoretische Deutung dieser Änderung nicht geben.

Verdunkelung der Interferenzfarben.

Die schon nach kurzer Belichtung eines Silberplättchens (8 Minuten im zerstreuten Tageslicht) deutlich bemerkbare Farbenverdunkelung, namentlich im Gelb, Rot und Blau der ersten und zweiten Ordnung, ist auf die Abscheidung feinverteilten Silbers an der Oberfläche des Silberplättchens, das als Keim wirkt, zurückzuführen. Hierdurch wird die Reflexion des Lichts an der Oberfläche des Silbers verringert und die Interferenzfarben werden verdunkelt. Da die Oberfläche des Silberplättchens als Keim die Abscheidung feinverteilten Silbers erleichtert, müssen bei kurzer Belichtung gerade die Farben dünner Jodidschichten zuerst stark verdunkelt werden, worauf dann die reine Farbe der Silberteilchen erscheint.

2. Die Wiederentstehung normaler Anlauffarben.

Ein angelaufenes und darauf 12 Stunden mit zerstreutem Tageslicht oder 40 Minuten mit direktem Sonnenlicht belichtetes Silberplättchen wurde zum zweiten Mal der Einwirkung Jod-haltiger Luft ausgesetzt, jedoch bildeten jetzt die farbigen Ringe die Oberseite des Plättchens. Die beobachteten Farbenänderungen sind in Tabelle 2, Seite 91, verzeichnet.

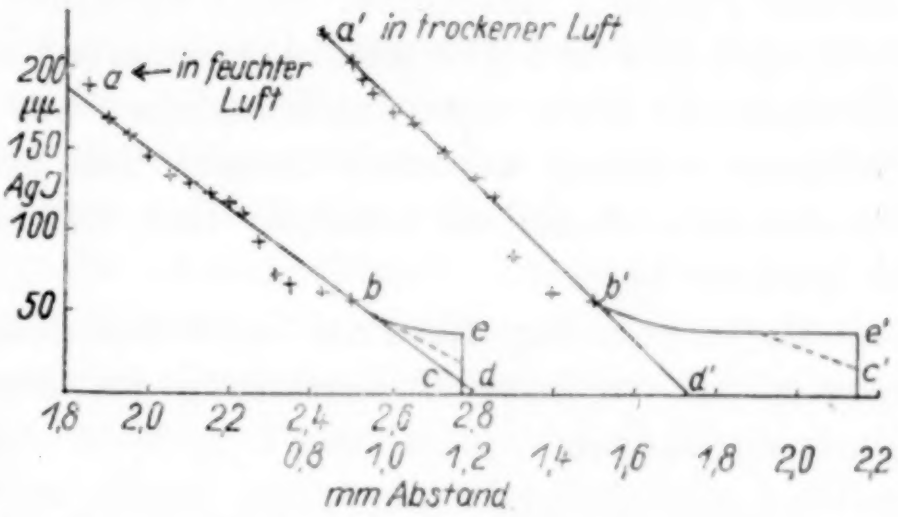
Das nichtangegriffene Silber in der Mitte des Plättchens läuft in normaler Weise an. Die Farben von 165 $\mu\mu$ und mehr werden mit der Zeit intensiver und wieder deutlicher erkennbar, da die Silberteilchen wieder zu Silberjodid werden. Gleichzeitig bewegen sich die Farben nach der Mitte des Plättchens, da die Jodidschicht dicker wird. Die anomalen Farben, die sich bei Schichten dünner als 156 $\mu\mu$ gebildet haben, verändern sich zu braunen Farben und gehen dann in die normalen Anlauffarben über, worauf sie sich mit der Zeit in normaler Weise weiter verändern.

Wenn die anomalen Farben verursacht sind durch feinverteilte Silber, so muß bei erneuter Einwirkung von Joddampf sich die normale Anlauffarbe zurückbilden, was ja auch beobachtet wird. Bevor jedoch dieser Zustand erreicht ist, werden die Silberteilchen immer kleiner und man beobachtet vor dem Auftreten der reinen Interferenzfarbe die braune Farbe sehr kleiner Silberteilchen. Wird

ein Silberplättchen während des Anlaufens belichtet, so läuft es bekanntlich in normaler Weise an, da die durch Belichtung gebildeten Silberteilchen durch das Jod sofort wieder in Silberjodid umgewandelt werden.[1])

Das Auskeilen des Silberjodidkeils.

Die Dicke des Silberjodidkeils auf der unteren Seite eines Silberplättchens nimmt linear mit dem Abstand vom Rande ab. Jodidschichten unter 57 $\mu\mu$ werden nicht sichtbar, weil die zu ihnen gehörigen Anlauffarben zu blaß sind. Es werden aber Schichten von 57 $\mu\mu$ bis 40 $\mu\mu$ nach der Belichtung grün (vgl. Tab. 1, S. 91). In folgender Figur sind aufgetragen die Dicken, beurteilt aus ihren Anlauffarben in Abhängigkeit vom Randabstand. Wenn der Silberjodidkeil auf der Fortsetzung der Geraden ab auskeilen würde, so könnte der Streifen zwischen b und e nach der Belichtung nicht grün gefärbt sein, sondern müßte die grüne Färbung nur bis zur Dicke 40 $\mu\mu$ zeigen. Da aber die grüne Färbung sich bis c erstreckt, so kann die Schärfe des Keils nicht bei d liegen, der Keil also nicht von einer Ebene, welche durch die Gerade ad geht, begrenzt sein, sondern wird wahrscheinlich bei e abbrechen.



Da die letzte nach der Belichtung sichtbare Farbe, das abnorme Braun, nur als ein Saum von meistens 0,15 mm Breite, und manch-

[1]) P. P. Koch und A. Vogler [Ann. d. Phys. 77 (1925), 495] und P. P. Koch und H. Kreiss [Ztschr. f. Phys. 32 (1925), 384] haben in belichtetem Silberjodid bei der Röntgendurchleuchtung nach der Pulvermethode die Interferenzringe des metallischen Silbers nicht nachweisen können. Auch haben sie eine Gewichtsabnahme eines schwebenden Silberjodidkorns im Ehrenhaft-Millikan-Kondensator nicht nachweisen können. Diese Resultate stehen aber nicht im Widerspruch zu den oben beschriebenen Erscheinungen, denn in der dünnen Silberjodidschicht über der Silberplatte kann das bei der Belichtung abgeschiedene Jod mit der Silberplatte sich verbinden und in der Silberjodidschicht scheiden sich nach Abdiffundieren des Jods Silberteilchen aus. Wenn aber das Silberjodid nicht mit Silber in Berührung ist, so verläßt das Jod bekanntlich das Silberjodid nur sehr langsam und dann ist die Möglichkeit der Wiederbildung von Silberjodid wie bei den Versuchen von P. P. Koch gegeben.

mal überhaupt nicht auftritt, und dieser Farbe eine Schichtdicke von mindestens $20\,\mu\mu$ entspricht, so muß der Keil mit einer viel stumpferen Spitze auskeilen als seinem Neigungswinkel bei höheren Dicken entspricht.

Die beschriebene Schnittlinie durch die Oberfläche des Silberjodidkeils bezieht sich auf den Anlauf in feuchter Luft. Bei 5 Versuchen betrug die Abweichung des Endes der grünen Farbe, Punkt c von dem Punkt d 0,03, 0,03 und 0,01 mm nach rechts und 0,06 und 0,13 mm nach links.

Läuft dagegen ein Silberplättchen in Jod-haltiger Luft, die mit Schwefelsäure getrocknet wurde, an, so ist die nach der Belichtung auftretende grüne Farbe des Silberjodidkeils viel weiter nach rechts bis zum Punkte c' verschoben. Bei 4 Versuchen betrug die Strecke $d'c'$ 0,20, 0,35, 0,38 und 0,93 mm. Die abnorme braune Farbe erscheint am Ende des Keils nicht immer, sondern nur zuweilen. Der durch Belichten sichtbar werdende dünnste Teil des Silberjodidkeils (bc) ist also beim Anlauf in trockener Luft viel länger als beim Anlauf in feuchter Luft.

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann bin ich für die Anregung und vielfache Unterstützung bei dieser Arbeit zu tiefem Dank verpflichtet.

Göttingen, *Physikalisch-chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. November 1928.

Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. Nr. 16.

Über Verschiebungen der Gleichgewichte durch Zusätze und ihre vorläufige Berechnung nach den Formeln des neuen Massenwirkungsgesetzes.

Von Richard Lorenz und Georg Schulz.

Wie in vielen früheren Abhandlungen auf Grund der experimentellen Befunde schon mitgeteilt, erleidet ein Gleichgewicht zwischen Metallen und zugehörigen Salzen bei Zusatz eines „indifferenten“ Stoffes zu einer oder beiden Phasen des Systems eine mehr oder weniger große „Verschiebung“. Diese hängt von der Natur und Menge des Zusatzes ab. Unter „indifferent“ ist hier gemeint, daß eine merkbare chemische Umsetzung des Zusatzes mit den Komponenten der anderen Phase nicht stattfindet, sich der Zusatz also in diesem Sinne nicht am Gleichgewicht beteiligt. Solche Verschiebungen erstrecken sich über alle Punkte der ganzen Gleichgewichtsisotherme, wenn auch nicht gleichmäßig, sondern in verschiedenem Grade. Beispielsweise verschiebt sich das Gleichgewicht:

$$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows Pb + CdCl_2$$

bei Zusatz von (KCl + NaCl) zur Salzphase (diese Zusätze setzen sich weder mit Cd noch mit Pb merkbar um) im Sinne obiger Gleichung von links nach rechts; bei Zusatz von Sb (chemisch indifferent gegen $CdCl_2$ und $PbCl_2$) zur Metallphase im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links.

Geht man bei der experimentellen Darstellung obigen Gleichgewichtes von chemisch äquivalenten Mengen aus (also von 1 Mol Cd + 1 Mol $PbCl_2$ oder von 1 Mol Pb + 1 Mol $CdCl_2$), so besitzt das Gleichgewicht erfahrungsgemäß die Zusammensetzung:

$$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows Pb + CdCl_2$$
$$0{,}140 \quad 0{,}140 \qquad 0{,}860 \quad 0{,}860$$

Molenbrüche bzw. Mole pro Phase.

Setzt man nun zur Metallphase Sb hinzu ($^1/_2$ Mol auf 1 Mol der

Metallphase), so wird hierdurch Cd edler und das Gleichgewicht bekommt jetzt die Zusammensetzung

$$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows Pb + CdCl_2$$
$$0{,}163 \quad 0{,}163 \qquad 0{,}837 \quad 0{,}837 \text{ Mole pro Phase.}$$

Man nennt im hiesigen Laboratorium das singuläre Gleichgewicht, welches sich bei experimenteller Anwendung äquivalenter Mengen der zur Reaktion bestimmten Stoffe ergibt, den „Äquivalenzpunkt“ auf der Isotherme. Der Äquivalenzpunkt des obigen Gleichgewichtes wird also durch den Zusatz von Sb zur Metallphase um 0,023 Mole verschoben. Die Lage der Äquivalenzpunkte ist in den nachfolgenden Tabellen durch den Buchstaben A kenntlich gemacht.

Der Äquivalenzpunkt ist aber nur ein Punkt der ganzen Gleichgewichtsisotherme. Greifen wir einen beliebigen anderen Punkt heraus, z. B. denjenigen, welcher bei Anwendung von $PbCl_2 : Cd = 3:2$ (Mole) zur Darstellung des Gleichgewichtes sich ergibt, so lautet das entstehende Gleichgewicht

$$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows Pb + CdCl_2$$
$$0{,}096 \quad 1{,}096 \qquad 1{,}904 \quad 1{,}904 \text{ Mole pro Phase.}$$

Fügen wir wiederum genau wie vorhin $^1/_2$ Mol Sb auf 1 Mol der Metallphase (Pb + Cd) hinzu, so verschiebt sich das Gleichgewicht (genau wie vorhin) im Sinne von rechts nach links. Aber quantitativ ist die Sache etwas anders, das neue Gleichgewicht lautet jetzt:

$$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows Pb + CdCl_2$$
$$0{,}190 \quad 1{,}191 \qquad 1{,}809 \quad 1{,}809 \text{ Mole pro Phase.}$$

Die Verschiebung beträgt nunmehr 0,094 Mole an den Phasen, während sie vorhin 0,023 Mole betrug, wie wir gesehen haben. Sie ist also mit der des Äquivalenzpunktes nicht identisch.[1]) Ähnlich liegen die Verhältnisse an anderen Punkten der Gesamtisotherme.

Die Isotherme wird also in allen ihren Punkten nach der gleichen Richtung verschoben, wenn auch verschieden stark, in den mittleren Teilen am stärksten, in den Endpunkten am schwächsten.

Ganz allgemein beobachtet man nun auch die Erscheinung, daß bei einer gewissen Menge von Zusatz die Verschiebung des Gleichgewichtes praktisch nicht mehr weiter geht. Es tritt dann ein

[1]) Ob sie größer oder kleiner ist als diejenige des Äquivalenzpunktes hängt von der Lage der Isotherme und deren Unsymmetrie gegen das System ohne Zusatz ab.

Grenzwert der Verschiebung ein, und man kann in diesem Falle von einer (praktisch) maximalen Verschiebung sprechen. Auch hierfür sei ein Beispiel angeführt. Der oben angegebene Äquivalenzpunkt verschiebt sich der Reihe nach mit steigendem Zusatze von Sb zur Metallphase in der folgenden Weise:

Zusatz in Atomen Sb	In Molen pro Phase						Differenz gegen das System ohne Zusatz
	Cd	+ $PbCl_2$	$\rightleftarrows$	Pb	+ $CdCl_2$		
0	0,140	0,140		0,860	0,860		—
$^1/_2$	0,163	0,163		0,837	0,837		0,023
1	0,231	0,231		0,769	0,769		0,091
2	0,262	0,262		0,738	0,738		0,122
3	0,257	0,257		0,743	0,743		0,117
4	0,260	0,260		0,740	0,740		0,120

Man erkennt, daß die Differenz, welche die Verschiebung anzeigt, mit steigenden Zusätzen größer und schließlich konstant wird. Zwei bis drei Mole Sb zu je ein Mol der Metallphase (Pb + Cd) hinzugefügt, stellen schon eine „sehr große“ Masse des Zusatzes dar, der gegenüber jeder folgende Zusatz nichts mehr ausmacht. Man könnte geneigt sein, diesen Vorgang mit demjenigen zu vergleichen, der bei verdünnten Lösungen allgemein bekannt ist. Demgemäß müßte im vorliegenden Falle die „Verdünnung“ bei Zusatz von zwei bis drei Molen Sb schon als „sehr groß“ gelten. Allein dieser Vergleich läßt sich, wie die Erfahrung zeigt, außerordentlich schlecht durchführen. Zunächst ist zu bemerken, daß die Mengen an Zusätzen, welche eine maximale Verschiebung bewirken, in allen bisher bekannten Fällen recht weit von dem entfernt sind, was man bei wäßrigem Lösungsmittel als „verdünnt“ bezeichnet. Im Falle des Zusatzes von 3 Molen Sb berechnet, sich unter Berücksichtigung der Dichten auf Volumkonzentrationen umgerechnet am Äquivalenzpunkt für Cd in der Metallphase eine 6,8-fache Normalität, für Pb eine solche von 20-fach normal (wie üblich auf Äquivalente/Liter bezogen). Ferner müßte man erwarten, daß bei einer solchen „unendlichen“ oder „sehr starken“ Verdünnung nunmehr alle Abweichungen der Isotherme von dem idealen Massenwirkungsgesetz verschwunden sein sollten. Auch dieses ist aber trotz der „maximalen“ Verschiebung, wie die Erfahrung lehrt, nicht der Fall. Immerhin tritt jedoch mit der wachsenden Verschiebung einer Gleichgewichtsisotherme eine gewisse Annäherung an den idealen Zustand ein. Da er aber doch nicht erreicht wird, haben wir diesen Vorgang als „Angleichung“ (an das ideale M.W.G.) bezeichnet. Zusätze zu schmelzflüssigen Gleichgewichten zwischen

Metallen und Salzen bewirken also „Verschiebungen“ und „Angleichungen“. Die Angleichungen lassen erkennen, daß das System sich auch bei stärkeren Zusätzen immer noch in einem Zustande befindet, der als „kondensiert“ zu bezeichnen ist und nicht als „verdünnt.“ Die nachfolgenden Tabellen und Berechnungen zeigen das hier Gesagte deutlich.

Wir haben im Nachfolgendem alle Beobachtungen über Verschiebungen, welche seit Anbeginn der Untersuchungen über schmelzflüssige Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen gemacht worden sind, gesammelt und die Werte der Konstanten für die Reihe der verschiedenen Punkte auf jeder Isotherme nach der Gleichung des idealen Massenwirkungsgesetzes.

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = C \tag{1}$$

berechnet. Hierin bedeuten x, $1-x$, y, $1-y$ die Molenbrüche der Komponenten in den beiden Phasen. Diese Werte sind durchweg in den Kolonnen 6 der nachfolgenden Tabellen angegeben. Man kann sich leicht überzeugen, daß die C-Werte in keiner der Tabellen konstant sind, wenngleich sie sich in einigen derselben untereinander näher kommen. In diesen Fällen hat die „Angleichung“ stattgefunden.

Da nun das ideale Massenwirkungsgesetz (wie hieraus ersichtlich) auch bei den mit indifferenten Zusätzen versehenen (angeblich „verdünnten“) schmelzflüssigen Gleichgewichten zwischen Metallen und Salzen versagt, so lag es nahe zu versuchen, diese Isothermen genau wie die Systeme ohne Zusätze (also ohne Verschiebung und Angleichung) nach der neuen Formel des erweiterten Massenwirkungsgesetzes zu berechnen.

Hierzu ist es aber notwendig, vorher einige theoretische Bemerkungen einzuschalten. Auf Grund der VAN LAAR'schen Form der thermodynamischen (molaren) Potentiale[1]) ergab sich der Ausdruck des neuen Massenwirkungsgesetzes zu:

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{x} = K \cdot e^{u} \tag{2}$$

oder

$$\overset{10}{\log}\left(\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y}\right) = \overset{10}{\log} K + u \cdot \overset{10}{\log} e. \tag{3}$$

[1]) R. LORENZ, Gesetz der chem. Massenwirkung. Leipzig (Leopold Voss) 1927 (im nachfolgenden M.W.G. Leipzig (1927) zitiert.

x, $1-x$, y, $1-y$ bedeuten die Molenbrüche der Komponenten in den einzelnen Phasen und es ist:

$$u = \frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{x^2 - \frac{(1-x)^2}{1+r}}{(1+rx)^2} - \frac{\alpha'}{RT} \cdot \frac{y^2 - \frac{(1-y)^2}{1+r'}}{(1+r'x)^2} = ms. \qquad (4)$$

α, α', r und r' sind Funktionen der VAN DER WAALS'schen Kräfte, und r und r' können mit größter Annäherung als

$$r = \frac{b_2 - b_1}{b_1} = \frac{v_2 - v_1}{v_1}; \quad r' = \frac{b_4 - b_3}{b_3} = \frac{v_4 - v_3}{v_3} \qquad (5)$$

aus den Molvolumina am Schmelzpunkt berechnet werden. m und s deuten auf die Zugehörigkeit der beiden Glieder zur Metall- und zur Salzphase. Wir nennen nun, wie immer

$$\frac{\alpha}{RT} \overset{10}{\log} e = L \quad \text{und} \quad \frac{\alpha'}{RT} \overset{10}{\log} e = L'. \qquad (6)$$

Diese Größen werden aus den Gleichgewichtsbeobachtungen empirisch ermittelt. Die vorstehenden Formeln gelten für binäre Systeme, bei denen also in der Phase nur 2 Komponenten vorhanden sind. In Wirklichkeit stellt jede Phase bei Zusätzen zu ihr ein ternäres System dar [z. B. Pb + Cd + Sb oder $PbCl_2 + CdCl_2 +$ (KCl + NaCl), letzteres Gemisch als einheitlichen Stoff betrachtet]. LORENZ und VAN LAAR haben die Gleichungen der thermodynamischen (molaren) Potentiale für Phasen, welche ternäre Systeme darstellen, entwickelt.[1]) Wie jedoch ein Blick auf diese Gleichungen zeigt, sind diese so beschaffen, daß bei ihrer Vereinigung zu einer Formel für das M.W.G. Ausdrücke entstehen, die wegen ihrer Kompliziertheit Schwierigkeiten in ihrer Handhabung verursachen.[2]) Wir haben daher im Nachfolgenden so gerechnet, als ob die Zusätze nicht vorhanden wären. In dem ternären System, z. B. Pb + Cd + Sb, ist also nicht der Molenbruch für Pb mit $\frac{\text{Pb}}{\text{Pb} + \text{Cd} + \text{Sb}}$ als maßgebend angesehen, sondern der Molenbruch $\frac{\text{Cd}}{\text{Pb} + \text{Cd}}$ und ebenso

[1]) M.W.G. (Leipzig) 1927, S. 155, vgl. besonders S. 160.

[2]) In einer demnächst erscheinenden Arbeit werden diese Ausdrücke auf handliche und praktisch brauchbare Form gebracht.

für Cd derjenige $\frac{\text{Cd}}{\text{Pb}+\text{Cd}}$ usw. Natürlich kann man unter solchen Umständen nur solche Beobachtungen miteinander vergleichen, bei denen auf 1 Mol der betreffenden (unverschobenen) Phase die gleiche Menge Zusatz angewendet worden ist. Beispielsweise bezieht sich die Tab. 4 auf alle Beobachtungen, bei denen auf 1 Mol Pb + Cd [nämlich x Mole Pb + (1 − x) Mole Cd] stets 4 Mole Sb hinzugefügt werden.

In den nachfolgenden Tabellen sind in Spalte 2, 3, 4 und 5 die Molenbrüche der vier am Gleichgewicht beteiligten Komponenten (in zwei Phasen) verzeichnet. Spalte 6 enthält, wie oben S. 100 schon erwähnt. die „Konstante“ C des idealen Massenwirkungsgesetzes [vgl. Gleichung (1)], also z. B. für die Reaktion (Tab. 1)

$$\begin{array}{ccccc} \text{Cd} + \text{PbCl}_2 & \rightleftarrows & \text{Pb} + \text{CdCl}_2 \\ 1-x \quad y & & x \quad 1-y \end{array}$$

$$\frac{[\text{Pb}]\cdot[\text{CdCl}_2]}{[\text{Cd}]\cdot[\text{PbCl}_2]} = \frac{x}{1-x}\cdot\frac{1-y}{y} = C.$$

In Spalte 7 findet sich angegeben $\log C$, in den Spalten 8 und 9 sind die Größen m und s gemäß Gleichung (4) berechnet und in Spalte 10 die Werte von u ebenfalls nach Gleichung (4) auf S. 101 dieser Abhandlung. Hieraus resultiert $\log K$, was in Spalte 11 eingetragen ist, und endlich findet man in Spalte 12 die Konstanten des neuen Massenwirkungsgesetzes, wie sie aus Gleichung (2) folgen.

Tabelle 1.

$\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftarrows \text{CdCl}_2 + \text{Pb}$; ohne Zusatz.

$r = -0{,}294$; $r_{,} = +0{,}146$.

$L = -1{,}733$; $L' = -0{,}775$. Beobachter M. Hering.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr.	x Cd	$1-x$ Pb	y CdCl_2	$1-y$ PbCl_2	C	$\log C$	m	s	$u = m-s$	$\log K$	K
1	0,018	0,982	0,330	0,670	0,0372	−1,439	+2,390	+0,119	+2,191	0,370−4	0,000235
2	0,028	0,972	0,490	0,510	0,0300	−1,523	+2,360	−0,009	+2,369	0,108−4	0,000128
3	0,046	0,954	0,632	0,368	0,0281	−1,551	+2,298	−0,181	+2,479	0,970−5	0,0000934
4	0,074	0,926	0,740	0,260	0,0281	−1,551	+2,189	−0,311	+2,500	0,949−5	0,0000891
A 5	0,139	0,861	0,860	0,140	0,0628	−1,556	+2,082	−0,378	+2,460	0,984−5	0,0000965
6	0,187	0,813	0,910	0,090	0,0228	−1,642	+1,758	−0,496	+2,254	0,104−4	0,000127
7	0,240	0,760	0,949	0,051	0,0169	−1,772	+1,524	−0,539	+2,062	0,166−4	0,000146
8	0,288	0,712	0,972	0,028	0,0117	−1,932	+1,309	−0,560	+1,869	0,097−4	0,000934
9	0,340	0,660	0,989	0,011	0,0057	−2,244	+1,066	−0,578	+1,644	0,112−4	0,000130
10	0,380	0,620	0,998	0,002	0,0012	−2,921	+0,877	−0,584	+1,460	0,619−5	0,000041

Tabelle 2.

$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$.

Zusatz von $^1/_2$ Sb; $L = -1{,}480$; $L' = -0{,}775$; Beobachter M. Hering.

Nr.	x	$1-x$	y	$1-y$	C	log C	m	s	u	log K	K
1	0,040	0,960	0,410	0,590	0,0599	−1,223	+1,925	+0,091	+1,834	0,943 − 4	0,000877
2	0,066	0,934	0,540	0,460	0,0602	−1,220	+1,836	−0,082	+1,918	0 862 − 4	0,000729
3	0,107	0,893	0,651	0,349	0,0642	−1,192	+1,733	−0,204	+1,937	0,871 − 4	0,000743
4	0,143	0,857	0,771	0,229	0,0496	−1,305	+1,612	−0,342	+1,954	0,741 − 4	0,000554
A 5	0,163	0,837	0,837	0,163	0,0379	−1,421	+1,540	−0,411	+1,951	0,628 − 4	0,000425
6	0,265	0,735	0,917	0,083	0,0326	−1,487	+1,221	−0,499	+1,720	0,793 − 4	0,000621
7	0,311	0,689	0,946	0,054	0,0258	−1,588	+1,032	−0,526	+1,538	0,874 − 4	0,000748
8	0,355	0,645	0,969	0,031	0,0176	−1,754	+0,812	−0,553	+1,385	0,861 − 4	0,000726
9	0,415	0,585	0,987	0,013	0,0093	−2,032	+0,599	−0,568	+1,167	0,801 − 4	0,000632
10	0,490	0,510	0,999	0,001	0,00096	−3,018	+0,246	−0,581	+0,827	0,155 − 5	0,000014

Tabelle 3.

$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$.

1-facher Zusatz von Sb; $L = -0{,}755$; $L' = -0{,}775$. Beobachter M. Hering.

1	0,070	0,930	0,465	0,535	0,0866	−1,062	+0,958	+0,015	+0,803	0,996 − 3	0,00991
2	0,109	0,891	0,594	0,406	0,0836	−1,078	+0,882	−0,135	+1,017	0,905 − 3	0,00804
3	0,146	0,854	0,683	0,317	0,0794	−1,117	+0,817	−0,234	+1,051	0,832 − 3	0,00680
4	0,188	0,812	0,730	0,270	0,0856	−1,068	+0,792	−0,304	+1,096	0,836 − 3	0,00686
A 5	0,231	0,769	0,769	0,231	0,0902	−1,045	+0,668	−0,340	+1,008	0,947 − 3	0,00885
6	0,302	0,698	0,874	0,126	0,0624	−1,205	+0,539	−0,446	+0,985	0,810 − 3	0,00646
7	0,346	0,654	0,900	0,100	0,0588	−1,231	+0,436	−0,568	+1,004	0,765 − 3	0,00583
8	0,445	0,555	0,942	0,058	0,0494	−1,307	+0,217	−0,573	+0,790	0,903 − 3	0,00800
9	0,515	0,485	0,966	0,034	0,0374	−1,427	+0,068	−0,578	+0,646	0,927 − 3	0,00486
10	0,583	0,417	0,985	0,015	0,0213	−1,672	−0,091	−0,583	+0,674	0,644 − 3	0,00441

Tabelle 4.

$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$.

2-facher Zusatz von Sb; $L = -0{,}403$; $L' = -0{,}775$. Beobachter M. Hering.

1	0,060	0,940	0,391	0,609	0,0994	−1,003	+0,508	+0,120	+0,388	0,609 − 2	0,0407
2	0,105	0,895	0,521	0,479	0,1079	−0,973	+0,472	−0,048	+0,520	0,507 − 2	0,0322
3	0,157	0,843	0,615	0,385	0,1166	−0,933	+0,434	−0,169	+0,603	0,464 − 2	0,0292
4	0,183	0,817	0,650	0,350	0,1206	−0,929	+0,412	−0,202	+0,614	0,457 − 2	0,0287
A 5	0,262	0,738	0,738	0,262	0,1260	−0,900	+0,333	−0,295	+0,628	0,472 − 2	0,0297
6	0,302	0,698	0,779	0,221	0,1227	−0,911	+0,287	−0,376	+0,663	0,426 − 2	0,0267
7	0,382	0,617	0,848	0,152	0,1113	−0,953	+0,202	−0,428	+0,630	0,427 − 2	0,0268
8	0,480	0,520	0,902	0,098	0,1003	−0,999	+0,085	−0,488	+0,573	0,428 − 2	0,0268
9	0,609	0,391	0,952	0,048	0,0785	−1,105	−0,094	−0,524	+0,430	0,465 − 2	0,0292
10	0,675	0,325	0,974	0,026	0,0554	−1,256	−0,193	−0,553	+0,360	0,384 − 2	0,0243

Tabelle 5.

$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$.

3-facher Zusatz von Sb; $L = -0{,}371$; $L' = -0{,}775$. Beobachter M. Hering.

1	0,066	0,934	0,389	0,611	0,1110	−0,955	+0,474	+0,113	0,361	0,684 − 2	0,0483
2	0,109	0,891	0,517	0,483	0,1143	−0,942	+0,436	−0,045	0,481	0,577 − 2	0,0377
3	0,159	0,841	0,622	0,378	0,1149	−0,940	+0,404	−0,172	0,576	0,484 − 2	0,0305
4	0,214	0,786	0,698	0,302	0,1178	−0,929	+0,347	−0,154	0,501	0,570 − 2	0,0372
A 5	0,257	0,743	0,743	0,257	0,1196	−0,922	+0,306	−0,314	0,620	0,458 − 2	0,0284
6	0,348	0,652	0,816	0,184	0,1204	−0,919	+0,209	−0,401	0,610	0,471 − 2	0,0296
7	0,421	0,579	0,868	0,132	0,1106	−0,956	+0,134	−0,453	0,587	0,457 − 2	0,0286
8	0,483	0,517	0,900	0,100	0,1038	−0,984	+0,069	−0,482	0,551	0,465 − 2	0,0292
9	0,538	0,462	0,923	0,077	0,0972	−1,912	−0,007	−0,510	0,503	0,485 − 2	0,0306
10	0,680	0,320	0,960	0,040	0,0885	−1,053	−0,191	−0,553	0,362	0,585 − 2	0,0385

Tabelle 6.

$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$.

2-facher Zusatz von Bi; $L = -0{,}432$; $L' = -0{,}775$. Beobachter M. Hering.

Nr.	x	$1-x$	y	$1-y$	C	log C	m	s	u	log K	K
1	0,040	0,960	0,480	0,520	0,0451	−1,346	0,570	+0,006	0,564	0,090−2	0,0124
2	0,059	0,941	0,553	0,447	0,0638	−1,195	0,548	−0,095	0,643	0,162−2	0,0145
3	0,092	0,908	0,670	0,330	0,0499	−1,302	0,523	−0,218	0.741	0,957−3	0,0091
4	0,140	0,860	0,770	0,230	0,0486	−1,313	0,473	−0,342	0,815	0,872−3	0,00745
A 5	0,185	0,815	0,815	0,185	0,0515	−1,288	0,436	−0,406	0,842	0,870−3	0,00742
6	0,250	0,750	0,842	0,158	0,0626	−1,203	0,361	−0,419	0,780	0,017−2	0,0104
7	0,312	0,688	0,860	0,140	0,0738	−1,132	0,291	−0,440	0,731	0,137−2	0,0137
8	0,350	0,650	0,891	0,109	0,0659	−1,181	0,249	−0,466	0,715	0,104−2	0,0127
9	0,452	0,548	0,930	0,070	0,0621	−1,207	0,117	−0,513	0,630	0,163−2	0,0147
10	0,528	0,472	0,945	0,055	0,0651	−1,186	0,065	−0,529	0,594	0,214−2	0,0164

Tabelle 7.

$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$.

$^1/_2$-facher Zusatz von NaCl + KCl; $L = -1{,}733$; $L' = -2{,}170$. Beobachter M. Hering.

1	0,010	0,990	0,410	0,590	0,0145	−1,839	+2,400	+0,249	2,151	0,010−4	0,000102
2	0,019	0,981	0,575	0,425	0,0143	−1,845	+2,331	−0,334	2,665	0,490−5	$0{,}0_4309$
3	0,028	0,972	0,718	0,282	0,0113	−1,947	+2,302	−0,783	3,085	0,968−6	$0{,}0_5929$
4	0,067	0,933	0,840	0,160	0,0137	−1,863	+2,208	−1,171	3,379	0,758−5	$0{,}0_4573$
A 5	0,107	0,893	0,894	0,106	0,0172	−1,879	+1,851	−1,458	3,309	0,812−5	$0{,}0_4649$
6	0,288	0,712	0,972	0,028	0,0116	−1,936	+1,355	−1,553	2,908	0,156−5	$0{,}0_4143$
7	0,350	0,650	0,980	0,020	0,0109	−1,959	+0,962	−1,589	2,551	0,490−5	$0{,}0_4310$
8	0,600	0,400	0,993	0,007	0,00106	−1,975	+0,331	−1,608	1,277	0,748−4	$0{,}0_3560$

Tabelle 8.

$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$.

1-facher Zusatz von NaCl + KCl; $L = -1{,}733$; $L' = -2{,}180$. Beobachter M. Hering.

1	0,011	0,989	0,335	0,665	0,0221	−1,656	+2,430	+0,539	1,891	0,453−4	$0{,}0_3284$
2	0,009	0,991	0,505	0,495	0,0089	−2,051	+2,450	−0,083	2,533	0,416−5	$0{,}0_426$
3	0,013	0,987	0,658	0,343	0,0068	−2,167	+2,421	−0,576	2,997	0,736−6	$0{,}0_554$
4	0,031	0,969	0,775	0,225	0,0093	−2,032	+2,305	−0,981	3,286	0,682−6	$0{,}0_548$
A 5	0,087	0,913	0,913	0,087	0,00908	−2,042	+2,161	−1,390	3,551	0,407−6	$0{,}0_526$
6	0,218	0,782	0,970	0,030	0,0086	−2,065	+1,608	−1,531	3,139	0,796−6	$0{,}0_563$
7	0,345	0,655	0,981	0,019	0,0102	−1,991	+1,009	−1,580	2,589	0,420−5	$0{,}0_4263$
8	0,670	0,330	0,991	0,009	0,0184	−1,735	−0,791	−1,592	0,801	0,464−3	$0{,}0_2291$

Tabelle 9.

$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$.

2-facher Zusatz von NaCl + KCl; $L = -1{,}733$; $L' = -3{,}320$. Beobachter M. Hering.

1	0,015	0,985	0,330	0,670	0,0309	−1,510	+2,240	+0,843	1,397	0,093−4	$0{,}0_3124$
2	0.013	0,987	0,490	0,510	0,0137	−1,863	+2,441	−0,040	2,481	0,656−5	$0{,}0_4453$
3	0 010	0,990	0,600	0,400	0,0067	−2,174	+2,443	−0,612	3,055	0,781−6	$0{,}0_5604$
4	0,012	0,988	0,720	0,280	0,0047	−2,328	+2,430	−1,246	3,676	0,996−7	$0{,}0_699$
A 5	0,060	0,940	0,940	0,060	0,0047	−2,347	+2,341	−1,900	4,241	0,412−7	$0{,}0_626$
6	0,130	0,870	0,971	0,029	0,0045	−2,347	+1,946	−2,325	4,271	0,382−7	$0{,}0_624$
7	0,280	0,720	0,988	0,012	0,0047	−2,328	+1,363	−2,398	3,761	0,911−7	$0{,}0_681$
8	0,570	0,430	0,994	0,006	0,0080	−2,097	−0,199	−2,458	2,259	0,644−5	$0{,}0_4441$

Tabelle 10.

$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$.

3- und 4-facher Zusatz von NaCl + KCl; $L = -1{,}733$; $L' = -2{,}071$. Beob. M. Hering.

Nr.	x	$1-x$	y	$1-y$	C	log C	m	s	u	log K	K
1	0,009	0,991	0,330	0,670	0,0184	−1,735	+2,445	+0,532	1,913	0,352−4	$0{,}0_3225$
2	0,010	0,990	0,640	0,360	0,0057	−2,244	+2,423	−0,529	2,952	0,804−6	$0{,}0_564$
3	0,017	0,983	0,780	0,220	0,0049	−2,310	+2,400	−0,949	3,349	0,341−6	$0{,}0_522$
A 4	0,052	0,948	0,949	0,051	0,0029	−2,538	+2,303	−1,422	3,725	0,737−7	$0{,}0_555$
5	0,131	0,869	0,978	0,022	0,0034	−2,469	+1,925	−1,491	3,416	0,124−6	$0{,}0_613$
6	0,208	0,792	0,990	0,010	0,0027	−2,569	+1,623	−1,528	3,151	0,280−6	$0{,}0_519$
7	0,330	0,670	0,995	0,005	0,0025	−2,602	+1,061	−1,532	2,593	0,805−6	$0{,}0_564$
8	0,500	0,500	0,997	0,003	0,0035	−2,456	+0,249	−1,540	1,291	0,253−4	$0{,}0_318$

Tabelle 11.

$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$.

½-facher Zusatz von Sb u. NaCl+KCl; $L = -0{,}165$; $L' = -0{,}0475$. Beob. M. Hering.

1	0,023	0,977	0,410	0,590	0,0339	−1,470	0,229	+0,005	0,224	0,306−2	0,0202
2	0,039	0,961	0,556	0,444	0,0324	−1,489	0,218	−0,006	0,224	0,287−2	0,0194
3	0,083	0,917	0,734	0,266	0,0328	−1,484	0,206	−0,019	0,225	0,287−2	0,0194
A 4	0,150	0,850	0,850	0,150	0,0311	−1,507	0,179	−0,026	0,205	0,288−2	0,0194
5	0,263	0,737	0,921	0,079	0,0306	−1,514	0,136	−0,031	0,167	0,319−2	0,0208
6	0,313	0,687	0,943	0,057	0,0275	−1,561	0,112	−0,032	0,144	0,295−2	0,0197
7	0,433	0,567	0,970	0,030	0,0236	−1,627	0,052	−0,034	0,086	0,287−2	0,0194
8	0,590	0,410	0,989	0,011	0,0160	−1,796	0,027	−0,035	0,008	0,200−2	0,0159

Tabelle 12.

$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$.

1-facher Zusatz von Sb u. NaCl + KCl; $L = +0{,}104$; $L' = -0{,}072$. Beob. W. Hering.

1	0,009	0,991	0,395	0,605	0,0139	−1,857	−0,147	+0,018	−0,165	0,308−2	0,0207
2	0,022	0,978	0,489	0,511	0,0235	−1,629	−0,143	−0,0003	−0,143	0,504−2	0,0320
3	0,038	0,962	0,641	0,359	0,0221	−1,656	−0,139	−0,018	−0,157	0,500−2	0,0316
4	0,056	0,944	0,755	0,245	0,0193	−1,714	−0,134	−0,031	−0,165	0,451−2	0,0283
A 5	0,143	0 857	0,858	0,142	0,0276	−1,559	−0,114	−0,040	−0,158	0,595−2	0,0394
6	0,200	0,800	0 898	0,102	0,0284	−1,547	−0,093	−0,044	−0,137	0,600−2	0,0399
7	0,370	0,630	0,948	0,052	0,0322	−1,492	−0,035	−0,049	−0,104	0,608−2	0,0405
8	0,600	0,400	0,969	0,031	0,0480	−1,319	+0,020	−0,051	+0,031	0,651−2	0,0447

Tabelle 13.

$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$.

2-facher Zusatz von Sb u. NaCl + KCl; $L = +0{,}436$; $L' = 0{,}0988$. Beob. M. Hering.

1	0,010	0,990	0,395	0,605	0,0155	−1,810	−0,612	−0,025	−0,587	0,777−2	0,0598
2	0,017	0,983	0,575	0,425	0,0128	−1,893	−0,603	+0,015	−0,618	0,725−2	0,0531
3	0,033	0,967	0,710	0,290	0,0139	−1,857	−0,580	+0,036	−0,616	0,759−2	0,0574
A 4	0,100	0,900	0,900	0,100	0,0124	−1,907	−0,572	+0,062	−0,634	0,727−2	0,0534
5	0,200	0,800	0,939	0 061	0,0162	−1,790	−0,434	+0,067	−0,501	0,711−2	0,0514
6	0,250	0,750	0,939	0,061	0,0217	−1,664	−0,371	+0,067	−0,438	0,774−2	0,0594
7	0,310	0,690	0,953	0,047	0,0222	−1,654	−0,295	+0,068	−0,363	0,709−2	0,0512
8	0,450	0,550	0,961	0,039	0,0332	−1,479	−0,122	+0,069	−0,191	0,712−2	0,0515

Tabelle 14.

$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$.

3-facher Zusatz von Sb u. NaCl + KCl; $L = 0{,}698$; $L' = 0{,}521$. Beob. M. Hering.

	Nr.	x	$1-x$	y	$1-y$	C	log C	m	s	u	log K	K
	1	0,010	0,990	0 410	0,590	0,0145	−1,839	−0,114	−0,058	−0,956	0.117−1	0,131
	2	0 017	0,983	0,575	0,425	0,0128	−1,893	−0,972	+0,079	−1,051	0,158−1	0,144
	3	0,033	0,967	0,710	0,290	0,0139	−1,857	−0,939	+0,189	−1,128	0,271−1	0,187
	4	0,056	0,944	0,845	0,152	0,0106	−1,975	−0,903	+0,286	−1,189	0,214−1	0,164
A	5	0,091	0,901	0,901	0,099	0,0100	−2,000	−0,846	+0,325	−1,171	0,171−1	0,148
	6	0,230	0,770	0,953	0,047	0 0147	−1,833	−0,618	+0,357	−0,975	0,142−1	0,139
	7	0,300	0,700	0,955	0,045	0,0202	−1,695	−0,506	+0,358	−0,864	0,169−1	0,147
	8	0,365	0,635	0,956	0,044	0,0265	−1,577	−0,369	+0,360	−0,729	0,252−1	0,179

Tabelle 15.

$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$.

4-facher Zusatz von Sb und NaCl + KCl; $L = 0{,}815$, $L' = 0{,}775$. Beob. M. Hering.

Nr.	x	$1-x$	y	$1-y$	C	log C	m	s	u	log K	K
1	0,007	0,993	0,410	0,590	0,0101	−1,994	−1,125	−0,088	−1,037	0,043−1	0,111
2	0,021	0,979	0,575	0,425	0,0159	−1,800	−1,126	+0,116	−1,242	0,442−1	0,277
3	0,026	0,974	0,649	0,351	0,0144	−1,840	−1,110	+0,208	−1,318	0,478−1	0,301
4	0,030	0,970	0,776	0,224	0,0089	−2,049	−1,086	+0,346	−1,432	0,383−1	0,242
A 5	0,085	0,915	0,915	0,085	0,0086	−2,064	−1,017	+0,496	−1,513	0,449−1	0,281
6	0,234	0,766	0,961	0,039	0,0121	−1,916	−0,915	+0,541	−1,456	0,440−1	0,276
7	0,360	0,640	0,971	0,029	0,0168	−1,775	−0,664	+0,558	−1,222	0,447−1	0,280
8	0,580	0,420	0,980	0,020	0,0202	−1,550	−0,118	+0,564	−0,679	0,129−1	0,134

Tabelle 16.

$Sn + PbBr_2 \rightleftarrows SnBr_2 + Pb$ 1-facher Zusatz von Bi.

$L = 0{,}860$; $L' = 3{,}731$. Beobachter G. Schulz.

Nr.	x Pb	$1-x$ Sn	y $PbBi_2$	$1-y$ $SnBi_2$	C	log C	m	s	u	log K	K
1	0,100	0,900	0,300	0,700	0,259	−0,587	−0,592	+0,172	−0,764	0,177	1,50
2	0,200	0,800	0,480	0,520	0,272	−0,565	−0,430	+0,297	−0,727	0,162	1,45
3	0,300	0,700	0,605	0,395	0,280	−0,553	−0,275	+0,431	−0,706	0,153	1,42
4	0,400	0,600	0,688	0,312	0,302	−0,520	−0,123	+0,562	−0,685	0,165	1,46
5	0,500	0,500	0,750	0,250	0,333	−0,478	+0,0215	+0,684	−0,662	0,184	1,53
6	0,600	0,400	0,795	0,205	0,387	−0,412	+0,162	+0,737	−0,575	0,163	1,46
7	0,700	0,300	0,845	0,155	0,428	−0,369	+0,294	+0,838	−0,544	0,175	1,50
8	0,800	0,200	0,897	0,103	0,462	−0,335	+0,430	+0,887	−0,457	0,122	1,32

Tabelle 17.

$Sn + CdCl_2 \rightleftarrows Cd + SnCl_2$ 6-facher Zusatz von Bi.

$L = -0{,}322$; $L' = -0{,}532$. Beobachter P. Wolff.

Nr.	x Sn	$1-x$ Cd	y $SnCl_2$	$1-y$ $PdCl_2$	C	log C	m	s	u	log K	K
1	0,380	0,620	0,009	0,991	67,49	1,829	+0,083	+0,500	−0,477	2,246	176
2	0,480	0,520	0,018	0,982	50,36	1,702	−0,003	+0,490	−0,493	2,195	157
3	0,683	0,317	0,050	0,950	40,94	1,612	−0,093	+0,460	−0,553	2,165	146
4	0,780	0,220	0,080	0,920	40,77	1,610	−0,137	+0,434	−0,571	2,181	152
A 5	0,870	0,130	0,130	0,870	44,79	1,651	−0,171	+0,373	−0,544	2,195	157
6	0,932	0,068	0 210	0,790	51,56	1,716	−0,194	+0,289	−0,483	2,199	158
7	0,965	0,035	0,308	0,692	61,95	1,792	−0,206	+0,196	−0,402	2,194	157
8	0,987	0,013	0,513	0,487	72,08	1,858	−0,211	−0,020	−0,191	2,049	112

Tabelle 18.

$Cd + 2Tl \rightleftarrows CdCl_2 + 2TlCl$. 1-facher Zusatz von NaCl + KCl.
$L = 0{,}328$; $L' = 0{,}015$. Beobachter J. Silberstein.

Nr.	x Cd	$1-x$ Tl	y $CdCl_2$	$1-y$ TlCl	C	log C	m	s	u	log K	K
1	0,300	0,700	0,082	0,918	4,79	0,680	−0,184	−0,015	−0.169	0,849	7,07
2	0,400	0,600	0,100	0,900	6,00	0,778	−0,105	−0,015	−0.090	0,868	7,38
3	0,500	0,500	0,117	0,883	7,56	0,879	−0,021	−0,014	−0,007	0,886	7,70
4	0,600	0,400	0,142	0,858	9,06	0,957	+0,069	−0,013	+0,082	0,875	7,54
5	0,700	0,300	0,175	0,825	11,00	1,041	+0,162	−0,012	+0,174	0,867	7,36
6	0,800	0,200	0,234	0,766	13,11	1,118	+0,264	−0,011	+0,275	0,843	6,97
7	0,900	0,100	0,348	0,652	17,31	1,238	+0,365	−0,007	+0,372	0,866	7,35
8	0,950	0,050	0,460	0,540	22,30	1,348	+0,409	−0,002	+0,411	0,937	8,65

Tabelle 19.

$Cd + 2Tl \rightleftarrows CdCl_2 + 2TlCl$.

Zusatz von Bi; $n_{Cd} + \frac{1}{2} n_{Tl} = 1{,}85\, n$ Bi. $L = 0{,}403$; $L' = -0{,}05$.

Beobachter J. Silberstein.

Nr.	x	$1-x$	y	$1-y$	C	log C	m	s	u	log K	K
1	0,300	0,700	0,112	0,888	3,39	0,530	−0,226	+0,047	−0,273	0,830	6,77
2	0,400	0,600	0,132	0,868	4,37	0,640	−0,138	+0,045	−0,183	0,823	6,65
3	0,500	0,500	0,158	0,842	5,32	0,726	−0,026	+0,043	−0,069	0,795	6,24
4	0 600	0,400	0,185	0,815	6,62	0,821	+0,085	+0,041	+0,044	0,785	6,12
5	0,700	0,300	0,200	0,800	9,35	0,971	+0.198	+0,039	+0,159	0,812	6,48
6	0,800	0,200	0,259	0.741	11,48	1,060	+0,324	+0,033	+0,291	0,769	5,88
7	0,850	0,150	0,278	0,722	14,69	1,167	+0,394	+0,030	+0,364	0,803	6,35
8	0,900	0,100	0,325	0,675	18,70	1,272	+0,449	+0,025	+0,424	0,848	7,05

Tabelle 20.

$Cd + 2Tl \rightleftarrows CdCl_2 + 2TlCl$.

Zusatz von Bi; $n_{Cd} + \frac{1}{2} n\,Tl = \frac{1{,}85}{4} n$ Bi. $L = 0{,}123$; $L' = 0{,}985$.

Beobachter J. Silberstein.

1	0,300	0.700	0,182	0,818	1,926	0,285	−0,069	+0,830	−0,899	1,084	12,1
2	0,400	0,600	0,213	0,787	2,460	0,391	−0,039	+0,750	−0,784	1,180	15,2
3	0 500	0,500	0,245	0,755	3,080	0,489	−0,018	+0,681	−0,688	1,177	15,0
4	0,600	0,400	0,280	0,720	3,851	0,585	+0,026	+0,610	−0,584	1,169	14,7
A 5	0,700	0,300	0,310	0,690	5,200	0,716	+0,060	+0,530	−0,470	1,186	15,3
6	0,800	0,200	0,370	0,630	6,830	0,834	+0,099	+0,380	−0,281	1,125	13,3
7	0,850	0,150	0,410	0,590	8,145	0,911	+0,120	+0,280	−0,160	1,071	11,8
8	0,900	0,100	0,474	0,526	9,990	0,999	+0,136	+0,150	−0,014	1,013	10,3

Zunächst ist aus den Tabellen ersichtlich, daß, wie schon oben S. 100 erwähnt, die Größe C des idealen M.W.G. für die Isothermen nicht konstant ist, während die Forderung von den Konstanten K des neuen M.W.G. erfüllt wird. Es geht hieraus hervor, daß man die mit Zusätzen versehenen Gleichgewichte genau so nach der binären Formel des neuen M.W.G. berechnen kann, wie die ursprüng-

lichen Isothermen. Dies ist in folgender Weise zu verstehen. Schreibt man Gleichung (3) unter Berücksichtigung von Gleichung (4) und Gleichung (6) in folgender Form

$$\overset{10}{\log}\left[\frac{x}{1-x}\cdot\frac{1-y}{y}\right]=\overset{10}{\log}K+L\frac{x^2-\frac{(1-x)^2}{1+r}}{(1+rx)^2}-L'\cdot\frac{y^2-\frac{(1-y)^2}{1+r'}}{(1+r'y)^2}, \quad (7)$$

so erkennt man, daß die Zusatzglieder zu dem Ausdruck $\log K$ der Massenwirkungskonstante (rechte Seite obiger Gleichung) mit zwei Konstanten L und L' behaftet sind, die zunächst den Beobachtungen entnommen werden müssen. Die nach Gleichung (6) in den Konstanten L und L' vorkommenden Größen α und α' besitzen für Systeme, die aus binären Phasen (ohne Zusätze) bestehen, die Bedeutung[1]):

$$\left.\begin{aligned}\alpha&=\frac{a_1 b_2^2+a_2 b_1^2-2a_{12}b_1\cdot b_2}{b_1^3}\\ \alpha'&=\frac{a_3 b_4^2+a_4 b_3^2-2a_{34}b_3 b_4}{b_3^3}\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Darin sind a und b die Konstanten der Gleichung von VAN DER WAALS für die reinen Stoffe (a_1; a_2; a_3; a_4; b_1; b_2; b_3; b_4) und für die binäre Mischung (a_{12}; a_{34}). — Die Konstanten L und L' bzw. α und α' besitzen also bei Systemen ohne Zusatz, die aus binären Phasen aufgebaut sind, eine durchaus reale Bedeutung.[2]) Im Augenblicke jedoch, in welchem man dazu übergeht Gleichung (7), wie dies hier geschehen ist, auf die Isothermen der Gleichgewichte mit Zusätzen zu übertragen, verlieren die Größen L und L' ihre Bedeutung. Sie sind dann jetzt nichts weiter als zwei Konstanten einer dreikonstantigen Gleichung (7), nämlich K, L, L', von der in der nachfolgenden Tabelle gezeigt ist, daß sich mit ihnen die beobachteten Isothermen wiedergeben lassen. Gleichung (8) ist dann für die Konstanten L und L' der Gleichgewichte mit Zusätzen nicht mehr gültig. Immerhin besitzen aber diese Konstanten (L und L') auch bei diesen Gleichgewichten noch eine gewisse sogar recht anschauliche Bedeutung. In ihnen steht nämlich alles das, was oben über die Wirkung der Zusätze ausgeführt wurde, nämlich die Verschiebung und die Angleichung. Diese beiden Wirkungen der Zusätze finden in einer Veränderung dieser Konstanten praktisch ihren

[1]) M.W.G. Leipzig 1927, S. 70 Gleichung (39) und S. 67 Gleichung (20).

[2]) Hierüber und über die Berechnung dieser VAN DER WAALS-Konstanten vgl. den Aufsatz von R. LORENZ in der HABER-Festschrift der Z. phys. Chem. A 139 (1928), 1.

Ausdruck. Betrachtet man Gleichung (7), so erkennt man sofort folgendes: Wenn die mit L und L' versehenen Glieder dieser Gleichung gleich Null werden, so geht sie in

$$\overset{10}{\log}\frac{x}{1-x}\cdot\frac{1-y}{y}=\overset{10}{\log}K \qquad (9)$$

über. Dies aber ist nichts anderes, als die Gleichung des idealen M.W.G. (in logarithmischer Form). Da nun in Gleichung (7) in den mit L und L' versehenen Gliedern weder x, $1-x$, y, $1-y$ Null werden können (außer im Endpunkte des Koordinatensystems, der für das Gleichgewicht nichts zu bedeuten hat), ebensowenig aber die Größen r und r', denn in diesen sind, wie Gleichung (5) zeigt, die VAN DER WAALS'schen Volume (also ihre Dichten) enthalten, so kann der Übergang von Gleichung (7) nach Gleichung (9) nur dadurch erfolgen, daß L und L' zu Null werden. Es steht also in diesen Größen das, was vorhin die „Angleichung" genannt wurde. In jeder der einzelnen Tabellen finden sich nun die Werte von L und L' angegeben, mit denen sich die betreffende (auch verschobene und angeglichene) Isotherme berechnen läßt.

In Tabelle 21 haben wir die Werte von L und L' für die Gleichgewichte ohne und mit Zusätze nochmals zusammengestellt.

Tabelle 21.

Zusammenstellung der empirisch gefundenen L-Werte.

Nr.	Gleichgewicht	Zusatz für MPb	Zusatz für S · Pb	L	L'
1	$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows Pb + CdCl_2$	0	0	− 1,733	− 0,775
2	„	½ Sb	0	− 1,480	− 0,775
3	„	1 Sb	0	− 0,755	− 0,775
4	„	2 Sb	0	− 0,403	− 0,775
5	„	3 Sb	0	− 0,371	− 0,775
6	„	2 Bi	0	− 0,432	− 0,775
7	„	0	½ (KCl + NaCl)	− 1,733	− 2,170
8	„	0	1	− 1,733	− 2,180
9	„	0	2	− 1,733	− 3,320
10	„	0	3 u. 4	− 1,733	− 2,071
11	„	½	½	− 0,165	− 0,0475
12	„	1	1	+ 0,104	− 0,072
13	„	2	2	+ 0,436	+ 0,0988
14	„	3	3	+ 0,698	0,521
15	„	4	4	+ 0,815	0,775
16	$Sn + PbBr_2 \rightleftarrows Pb + SnBr_2$	0	0	+ 1,032	+ 6,384
17	„	1 Bi	0	+ 0,860	+ 3,721
18	$Sn + CdCl_2 \rightleftarrows Cd + SnCl_2$	0	0	− 4,275	− 0,485
19	„	6 Bi	0	− 0,322	− 0,532
20	$Cd + 2TlCl \rightleftarrows CdCl_2 + 2Tl$	0	0	+ 0,435	− 0,824
21	„	1,85 Bi	0	+ 0,403	− 0,050
22	„	1,85/4 Bi	0	+ 0,123	− 0,985
23	„	0	1	+ 0,328	+ 0,015

Man erkennt deutlich, wie diese L-Konstanten von den Zusätzen beeinflußt werden. Überall, wo zu einer der Phasen kein Zusatz hinzugefügt wurde, ist ihre L-Konstante natürlich unveränderlich geblieben, während sie sich an den Phasen mit Zusätzen ändert. Ferner sieht man, wie sich die L-Konstante einer Phase mit steigendem Zusatz immer mehr und mehr verringert, besonders deutlich an den unter der Bezeichnung Nr. 1, 2, 3, 4, 5 angeführten Gleichgewichten.

Es wird Aufgabe der Zukunft sein, die hier aufgefundenen tatsächlichen Verhältnisse einer theoretischen Erklärung zuzuführen.

Ferner sei erwähnt, daß die in obigen Tabellen wiedergegebenen Berechnungen insofern lediglich einen provisorischen Charakter eines ersten Überblickes über das Gesamtmaterial der Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen bei Gegenwart von Zusätzen besitzen, als vielfach zur Berechnung derselben die analytischen Rohzahlen der unmittelbaren Beobachtungen benutzt wurden, ohne daß ein Ausgleich derselben stattgefunden hätte. Dies äußert sich in einem starken Springen der Konstante des neuen M.W.G. die in der letzten Kolonne der Tabellen verzeichnet ist. Worauf es hier zunächst ankommt sind nicht die Absolutzahlen, sondern die Tatsache daß die Konstante C des idealen M.W-G. stets einen deutlichen Gang besitzt, was mit der neuen Konstante, selbst wenn sie schwankt, nicht der Fall ist. Ferner sind die L und L' Konstanten auch bei diesen Berechnungen immer noch den Beobachtungen entnommen. Diese Entnahme stellt einen durchaus provisorischen Zustand der ganzen Anwendungsweise den neuen M.W.G. dar, wie übrigens schon öfters betont worden ist. Die Zeit ist nicht ferne, wo man die Konstanten L und L' der Gleichungen des neuen M.W.G. genau so a priori berechnen wird, wie dies jetzt schon stets mit den Konstanten r und r' der Fall war. Es muß einer späteren noch gründlicheren Bearbeitung des Gesamtmaterials vorbehalten bleiben die definitiven Werte der Konstanten zu ermitteln.

Frankfurt a. M., *Institut für Physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1928.

Über die spektralanalytische Untersuchung der Auflösung von Metallegierungen und die Tammann'schen Resistenzgrenzen.

VI. Mitteilung.

Von Walther Gerlach.

Vor kurzem wurde in dieser Zeitschrift[1]) eine Notiz über den spektroskopischen Nachweis der Lagerung von Verunreinigungen in einem Metall veröffentlicht. Es konnte gezeigt werden, daß Blei in geringer Konzentration von 1—0,1 % in Gold zum wesentlichen Teil in den Korngrenzen der Grundsubstanz liegt. Ätzt man solche Proben mit kochender Salpetersäure, so löst sich das Blei aus der Oberfläche und aus den von ihr aus zugänglichen tiefer liegenden Korngrenzen heraus. Einige der damals zur Verfügung stehenden Proben enthielten außer Blei auch Kupfer und Silber.

Wurden nun Bruchstellen solcher Proben untersucht, so zeigte sich ein in den wesentlichen Zügen gleiches Verhalten für Kupfer und Blei, nicht dagegen für Silber. Ätzte man diese Proben mit kochender konzentrierter Salpetersäure, so war nachher nicht nur das Blei, sondern auch das Kupfer verschwunden, während das Silber im allgemeinen nach der Ätzung in gleicher Menge vorhanden war wie vorher. Man würde also hieraus schließen, daß das Gold nur das Silber, nicht aber das Kupfer „schützt".[2])

Es wurden nun diese Versuche mit bleifreien Legierungen von Gold mit Silber, mit Kupfer, und mit Silber und Kupfer wiederholt. Es enthielten in Gewichtsprozenten:

Probe I	2,5 % Ag	2,5 % Cu,
Probe II	20 % Ag	5 % Cu,
Probe III	< 1 % Ag	25 % Cu.

Probe III hat also etwa gleichviel Cu- wie Au-Atome.

---

[1]) W. Gerlach u. E. Schweitzer, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 104; frühere Mitteilungen I **142** (1925), 383, II **164** (1927), 127, III **165** (1927), 364, IV **173** (1928), 92.

[2]) G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **107** (1919), 1.

Bei allen diesen Legierungen ergab sich völlige Erhaltung der Konzentration auf etwa 10% des Absolutwertes selbst nach längerem Kochen in frischer konzentrierter Salpetersäure, also Schutzwirkung des Goldes, während aus den bleihaltigen Legierungen schon nach Ätzen von 2 Minuten mit dem Blei das Kupfer verschwand.

Während also die Versuche mit den bleifreien Legierungen die oben zitierten TAMMANN'schen Ergebnisse bestätigen, zeigt das Verhalten der bleihaltigen Legierungen, daß in ihnen das Kupfer mit dem Blei gleichen Orts gelagert ist, also wohl als Cu_2Pb-Verbindung in den Korngrenzen liegt, und somit nicht geschützt ist. Das Silber ist aber auch hier gleichmäßig im Gold verteilt und von diesem geschützt.

Ich erlaube mir dieses Ergebnis hier mitzuteilen, weil ich glaube, daß der Nachweis erbracht ist, daß die spektralanalytische Methode auch für andere Probleme von Metallösungsvorgängen eine geeignete Versuchsmethode darstellt.

Tübingen, *Physikalisches Institut, Dezember 1928.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1928.

Die potentiometrische Bestimmung von Gold und Platin mit Stannochlorid.

Von Erich Müller und Rudolf Bennewitz

Mit 9 Figuren im Text.

Während für die Titration von Gold auf potentiometrischem Wege schon mehrere gute Methoden, z. B. mit Titanchlorid [1]), Chromchlorür [2]) und Ferrosulfat [3]) bekannt sind, ist dies für die Bestimmung des Platins noch nicht der Fall. Zwar haben schon Fr. Müller [4]) und W. D. Treadwell [5]) festgestellt, daß die meisten Platinmetalle bei der Titration mit Titanchlorid einen ausgeprägten Sprung in der Potentialtitrationskurve geben; sie machen indessen keine Angaben über die Genauigkeit, mit der sich die Metalle auf diesem Wege ermitteln lassen, d. h. keine Angaben, ob die Sprünge bei einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis des Reagens zu dem Metall erfolgt. Funke [6]) hat nun speziell die Titration von Platinlösungen mit Titanchlorid eingehender untersucht. Die Resultate waren aber mit Fehlern behaftet, deren Ursache er nicht mit Sicherheit feststellen konnte. Wir haben deshalb auf die Versuche von E. Müller und J. Görne [7]) zurückgegriffen, welche ergeben, daß mit Stannochlorid sowohl bei Gold- wie bei Platinlösungen ein guter Potentialsprung erhalten wird und dieses qualitative Ergebnis nach der quantitativen Seite vervollkommnet. Als Resultat sei vorweggenommen, daß sich diese beiden Metalle noch in äußerst kleinen Konzentrationen sehr genau mit Stannochlorid potentiometrisch bestimmen lassen. Wegen des Wertes des Untersuchungsobjektes waren wir bestrebt, die Analysenmethode so auszubilden, daß sie

[1]) E. Zintl, Z. Elektrochem. **31** (1925), 429; Z. anorg. u. allg. Chem. **147** (1925), 256.

[2]) Zintl, Rienäcker u. Schloffer, Z. anorg. u. allg. Chem. **168** (1927), 102.

[3]) Erich Müller u. F. Weisbrod, Z. anorg. u. allg. Chem. **156** (1926), 17; 169 (1927), 394.

[4]) Fr. Müller, Z. analyt. Chem. **69** (1926), 167.

[5]) W. D. Treadwell, Helv. chim. acta **10** (1927), 281.

[6]) Funke, Dissertation, Dresden 1928.

[7]) E. Müller u. J. Görne, Z. analyt. Chem. **73** (1928), 394.

auf möglichst kleine Substanzmengen anzuwenden war. Wir benutzten zu dem Ende eine Titrationsbürette, welche ein Gesamtvolumen von 5 cm^3 aufnahm und in $^1/_{100}$ cm^3 geteilt war. Wegen der Sauerstoffempfindlichkeit der Stannochloridlösung wurden sämtliche Operationen unter Stickstoff ausgeführt. Die Apparatur ist in Fig. 1 schematisch wiedergegeben. 4 ist die Vorratsflasche für die Stannochloridlösung. Der Stickstoff, der einer Bombe entnommen wird, passiert die mit alkalischer Pyrogallollösung gefüllten Waschflaschen 2 und kann je nach Wunsch in das Vorratsgefäß 4 oder in den Titrierbecher 6 geführt werden. Letzterer faßt etwa 100 cm^3 und ist mit einem mehrfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen,

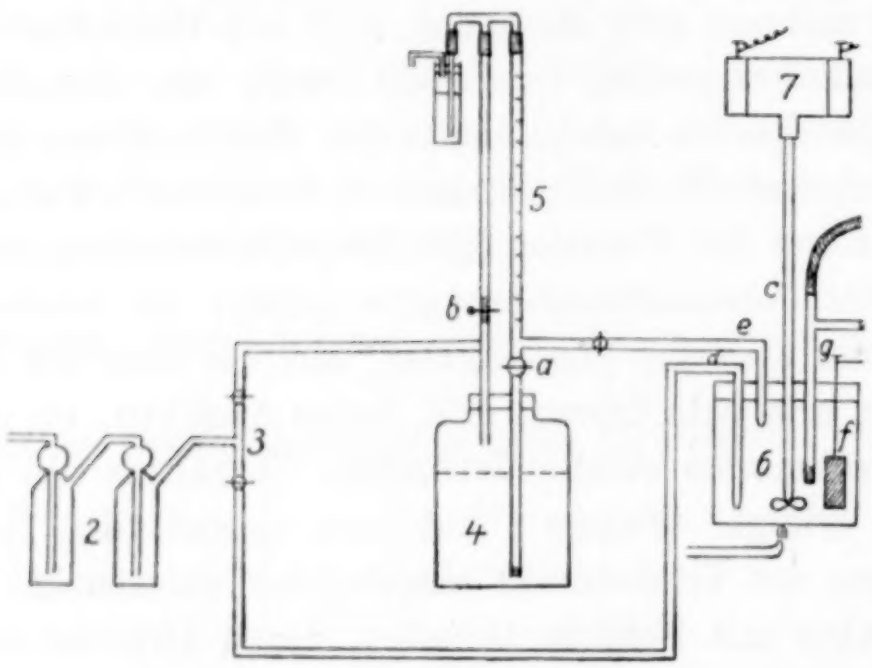


Fig. 1.

durch den das Zuleitungsrohr für den Stickstoff *d*, die Ausflußspitze für die Titerlösung *e*, die Indikatorelektrode, ein 1 cm^3 großes glattes Platinblech *f*, der Verbindungsheber zur Normalkalomelelektrode *g* und der Rührer *c*, der durch den Elektromotor 7 betrieben wird, geführt sind. Durch den Stickstoff kann man die Stannochloridlösung aus 4 in die Bürette 5 drücken.

Die Stannochloridlösung war etwa m/50. Sie wurde durch Lösen von 4,5 g $SnCl_2\,2H_2O$ (KAHLBAUM) in 300 cm^3 konz. HCl und Verdünnen mit Wasser auf 1 Liter erhalten. Bei dieser starken Säuerung trat eine Hydrolyse nicht ein. Ihr Titer wurde gegen eine etwa m/600 Kaliumbichromatlösung potentiometrisch gestellt. Ein von der Firma E. de Haën A.-G. bezogenes Bichromat, für welches eine Höchstgrenze an Verunreinigungen von 0,06 % angegeben war, wurde zweimal umkristallisiert, davon 4,9037 g zu 1 Liter gelöst und auf das 10fache verdünnt. 10 cm^3, die jeweils zur Titration

verwendet wurden, enthielten 4,9037 mg $K_2Cr_2O_7$; sie wurden mit H_2O zu 50 cm³ verdünnt und mit 1 cm³ konz. HCl versetzt.

Die Messung der Potentialdifferenz der Indikatorelektrode gegen die Normalelektrode geschah in der üblichen Weise nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode mit dem Ostwaldschen Dekadenrheostaten und dem Capillarelektrometer als Nullinstrument.

A. Potentiometrische Bestimmung des Goldes.

Die verwendete Goldchloridlösung war etwa m/500. 1,0100 g reinstes Gold wurden in möglichst wenig Königswasser gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft, dann noch zweimal mit konz. HCl zwecks Vertreibung der störenden Salpetersäure eingedampft und zu 300 cm³ mit Wasser gelöst. Davon wurden 100 cm³ abpipettiert und auf 1000 cm³ mit Wasser verdünnt.

10 cm³ enthielten 3,367 mg Gold.

Die Reaktion zwischen der Stanno- und Goldlösung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2\,Au''' + 3\,Sn'' \rightarrow 2\,Au + 3\,Sn''''. \qquad (1)$$

Um sicher zu sein, daß sämtliches Gold in der dreiwertigen Form vorliegt, gibt man nach dem Vorschlag von Zintl ein hinreichend starkes Oxydationsmittel zu. Da bei der Titration mit Stannochlorid im Gegensatz zu der mit Titanchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur eine prompte Potentialeinstellung erfolgt, titrierten wir bei 18° C und benutzten als Oxydationsmittel etwas Chlorwasser. Man verwendet davon nur so viel, bis das Potential der Indikatorelektrode auf etwa 1 Volt gestiegen ist, nachdem man zuvor die Luft durch Stickstoff vertrieben hat. Danach titriert man mit der Stannochloridlösung und erhält einen ersten Sprung im Potential nach Beendigung der Reaktion

$$Cl_2 + Sn'' \rightarrow 2\,Cl' + Sn'''' \qquad (2)$$

und einen zweiten nach Beendigung der Reaktion

$$2\,Au'''' + 3\,Sn'' \rightarrow 2\,Au + 3\,Sn'''. \qquad (3)$$

Die zwischen beiden Sprüngen verbrauchten cm³ $SnCl_2$-Lösung entsprechen dem letzten Vorgang. Der folgende Versuch 1 zeigt den Verlauf einer Titration.

Versuch 1.

10 cm³ Goldlösung + 1 cm³ konz. HCl + 50 cm³ H_2O.

Molarität: m/2500 $HAuCl_4$.

$^1/_{10}$ cm³ $SnCl_2$ *a*	Millivolt *b*	*db/da*	Farbe der Lösung	$^1/_{10}$ cm³ $SnCl_2$ *a*	Millivolt *b*	*db/da*	Farbe der Lösung
0,0	1046		gelb	12,0	656		rot
3,0	998		„	13,0	660		
4,0	924		„	14,0	660		
4,15	906	186	„	14,5	652		
4,30	878	**470**	„	15,0	634		
4,50	784	190	„	15,5	618		
4,70	746		heller werdend	15,7	564	270	
4,90	726			15,9	510	**940**	blau
5,1	714			16,0	416	300	
6,0	684			16,2	356		
7,0	666			16,5	252		
8,0	654			16,7	206		
9,0	648			16,8	178		
10,0	644			17,0	160		
11,0	646		farblos				

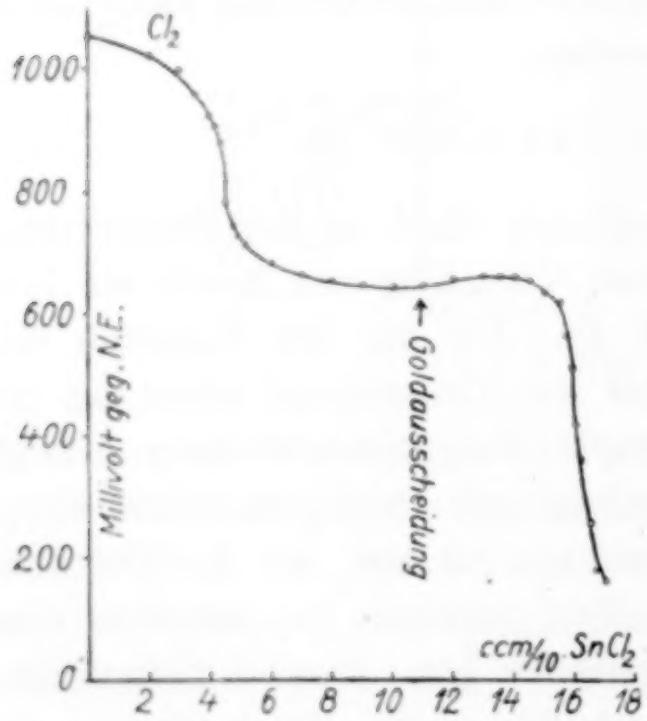


Fig. 2.

In Fig. 2 sind die Zahlen von Versuch 1 graphisch verwertet worden, als Abszisse die $^1/_{10}$ cm³ $SnCl_2$-Lösung, als Ordinate die Potentiale der Indikatorelektrode in Millivolt gegen die Normalelektrode.

Die Resultate von fünf in dieser Weise ausgeführten Versuchen finden sich in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Vom 1. bis 2. Sprung $^1/_{10}$ cm³ verbraucht	Für $2Au''' + 3Sn'' = 2Au + 3Sn''''$ berechnet	Differenz $^1/_{10}$ cm³	% Fehler
1	11,55	11,65	−0,10	−1
2	11,61	11,65	−0,04	−0,3
3	11,69	11,65	+0,04	+0,3
4	13,87	13,63	+0,24	+2
5	13.50	13,63	−0,13	−1

Der prozentische Fehler erscheint hoch, ist aber verständlich, wenn man bedenkt, daß 1 % Abweichung einer Menge Gold von 0,034 mg entspricht, indem nur 3,367 mg Gold zur Bestimmung gelangten.

Wir ließen bei den mitgeteilten Versuchen die $SnCl_2$-Lösung in der Gegend der Sprünge zutropfen, wobei ein Tropfen etwa 0,02 cm³ betrug, eine für den Gesamtverbrauch von etwa 1,2 cm³ zu große Menge. Um die Zusätze kleiner machen zu können, wurde die Ausflußspitze der Titerlösung zu einer haarfeinen Capillare ausgezogen und in die Untersuchungslösung eintauchen gelassen. Außerdem wurden statt 10 cm³ Goldlösung deren 20 bzw. 30 titriert, stets unter Zusatz von 1 cm³ konz. HCl und unter Verdünnen auf 50 cm³ mit Wasser. Wie die Tabelle 2 zeigt, lassen sich so die Fehler auf erträgliche Werte reduzieren.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Vom 1. bis 2. Sprung $^1/_{10}$ cm³ verbraucht	Für $2Au^{\cdots} + 3Sn^{\cdot\cdot} = 2Au + 3Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ berechnet	Differenz $^1/_{10}$ cm³	% Fehler
6	21,77	21,66	+0,11	+0,5
7	21,58	21,66	−0,08	−0,3
8	21,66	21,66	±0,00	±0,0
9	34,31	34,24	+0,07	+0,2
10	34,35	34,24	+0,11	+0,3

Ein unerwarteter Befund ergibt sich, wenn man die Farbänderung der Goldlösung mit fortschreitendem Zusatz der $SnCl_2$-Lösung verfolgt. Nach dem ersten Sprung, also nach der Reduktion des zugesetzten Chlors, sollte, wenn der Vorgang gemäß der Gleichung

$$2Au^{\cdots} + 3Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow 2Au + 3Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \qquad (4)$$

verläuft, alsbald nach Beginn der Titration eine Ausscheidung von metallischem Gold erfolgen. Das ist aber nicht der Fall. Die Lösung bleibt vielmehr völlig klar gelb, wird nur mit fortschreitender Titration immer heller gelb und völlig farblos, wenn etwa die Hälfte der für den obigen Vorgang nötigen Menge $SnCl_2$-Lösung zugesetzt wurde. Danach tritt erst die für kolloides Gold charakteristische Rotfärbung auf, die dann weiter im Verlauf der Titration in blau übergeht. Genau läßt sich der Moment des Farbloswerdens natürlich nicht feststellen. Der leichter zu beobachtende Beginn der Rotfärbung tritt etwas verspätet auf, indessen doch früher, als einer etwaigen Reaktion:

$$Au^{\cdots} + Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Au^{\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \qquad (5)$$

entspricht. Es sieht hiernach so aus, als ob sich die Reaktion in den beiden sich folgenden Phasen abspielt:

$$4\,Au''' + 3\,Sn'' \rightarrow 2\,Au_2''' + 3\,Sn'''' \qquad (6)$$

$$2\,Au_2''' + 3\,Sn'' \rightarrow 4\,Au + 3\,Sn''''. \qquad (7)$$

Allerdings wäre dann zu erwarten, daß sich dieses in der Titrationspotentialkurve Fig. 2 kenntlich macht. Wenn nach Zusatz der Hälfte der für (4) benötigten $SnCl_2$-Lösung gemäß (6) alles Au''' verschwunden ist, wäre wohl ein Potentialsturz zu erwarten, ebenso aber nach $^2/_3$ Zusatz, wenn etwa in erster Phase sich (5) abspielte und sich der Vorgang

$$2\,Au' + Sn'' \rightarrow 2\,Au + Sn'''' \qquad (8)$$

anschlösse. Man beobachtet indessen nicht nur nicht einen Potentialsturz beim Erscheinen des metallischen Goldes, sondern sogar einen

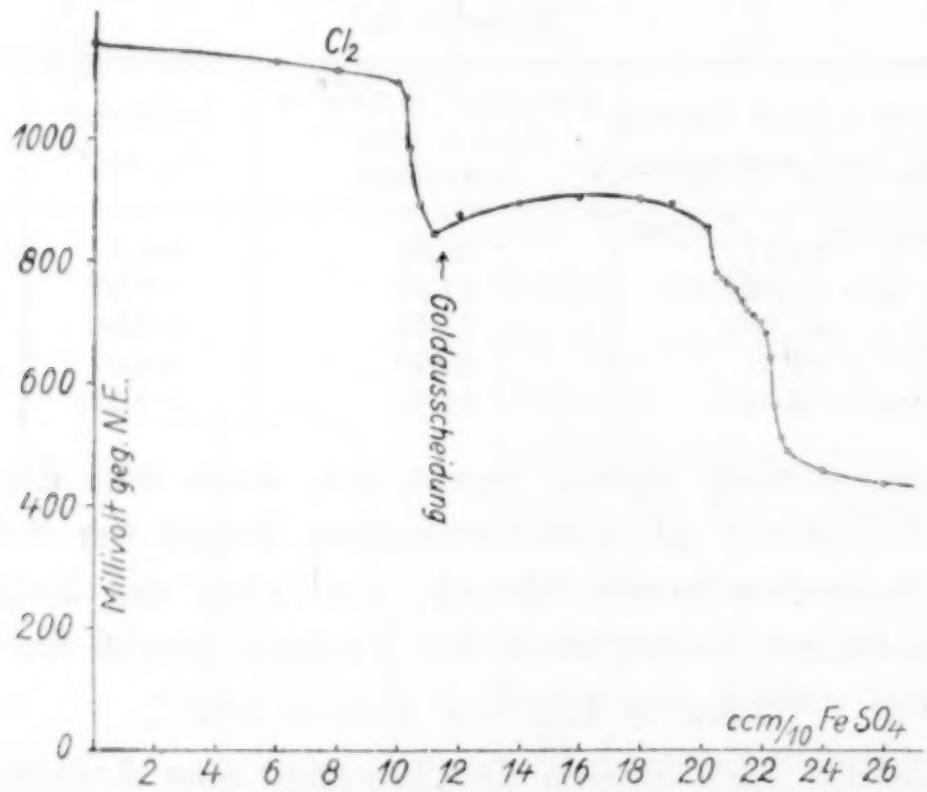


Fig. 3.

kleinen Anstieg (Fig. 2). Dies erweckt den Anschein, als ob die Ausscheidung des Goldes durch Zerfall einer mittleren Oxydationsstufe in Au''' und Au zustande kommt. Daß diese im Au' zu suchen ist, ist nicht sehr wahrscheinlich, denn dieses entsteht von allem Anfang an, und es wäre nicht einzusehen, warum erst nach Zusatz einer größeren Menge $SnCl_2$ der Zerfall nach

$$3\,Au' \rightarrow 2\,Au + Au''' \qquad (9)$$

erfolgen sollte, es sei denn, daß das nach (8) entstehende Gold diesen Zerfall begünstigt.

Jedenfalls verläuft die Reduktion der Goldlösung mit $SnCl_2$ anders als die mit $FeSO_4$-Lösung, wo sofort nach Reduktion des zugesetzten Chlors eine Trübung und alsbald eine Ausscheidung metallischen Goldes als dunkles Pulver auftritt. Fig. 3 bringt eine Potentialtitrationskurve mit Ferrosulfat, die zum Unterschied von der von E. Müller und Weissbrod gegebenen vor dem Endsprung noch einen weiteren Sprung zeigt, dessen Bedeutung nicht klar ist, da er bei keinem stöchiometrischen Verhältnis auftritt.

B. Potentiometrische Bestimmung des Platins.

Für die Herstellung der Platinlösung wurde reines Platinpulver von Heräus bezogen, 0,4005 g in Königswasser gelöst, die Salpetersäure durch mehrmaliges Eindampfen mit HCl vertrieben und mit Wasser zu 1 Liter gelöst.

10 cm^3 enthielten 4,005 mg Platin = m/500.

E. Müller und J. Görne geben an, daß der Sprung, den sie bei der Titration von Platinlösung mit Stannochlorid finden, der beendeten Reaktion

$$Pt^{\cdots\cdot} + 2Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Pt + 2Sn^{\cdots\cdot} \qquad (10)$$

entspräche. Treadwell schreibt in der 4. Auflage seiner analytischen Chemie, daß Zinnchlorür die Platinichlorwasserstoffsäure nur zur Platinochlorwasserstoffsäure reduziert. In der 12. Auflage verweist er auf die Angaben von L. Wöhler[1]), daß die Reduktion direkt zu kolloidem Platin erfolgt. Ob die Reduktion zum Metall oder nur zum zweiwertigen Platin führt, muß wohl vom Mengenverhältnis und von der Konzentration der reagierenden Komponenten abhängen. Bei den bei unseren Versuchen obwaltenden Bedingungen erfolgte der Sprung bei der für die Reaktion

$$Pt^{\cdots\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Pt^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdots\cdot} \qquad (11)$$

berechneten Menge $SnCl_2$. Bis dahin bleibt auch die Lösung vollständig klar und farblos. Ein Überschuß von $SnCl_2$ über dieser Menge ruft allerdings nach längerer Zeit die Bildung eines dunkelbraunen Niederschlages hervor, ein zweiter, die völlige Reduktion zu Metall kennzeichnender Sprung konnte aber nicht beobachtet werden. Daß bei der stark reduzierenden Kraft der Zinnchloridlösung die Reduktion beim zweiwertigen Platin haltmacht, dürfte auf eine komplexe Bindung des letzteren durch Stanniion zurückzuführen sein.

---

[1]) L. Wöhler, Chem.-Ztg. **1907**, 938.

Bei der potentiometrischen Titration der Platin- mit der Stannosalzlösung ist die Potentialeinstellung bei Zimmertemperatur schlecht. Wir titrierten deshalb zunächst bei 75° C und benutzten als Zusatzoxydans, um alles Platin in die vierwertige Form überzuführen, $KBrO_3$.

Versuch 11.

10 cm³ Platinlösung + 1 cm³ konz. HCl + 50 cm³ H_2O.
Molarität: m/2500 H_2PtCl_6.
Temperatur 75° C.

$^1/_{10}$ cm³ $SnCl_2$ a	Millivolt b	db/da	$^1/_{10}$ cm³ $SnCl_2$ a	Millivolt b	db/da
0,0	980		8,00	320	
0,42	966		8,50	308	
0,67	944		9,00	300	
0,80	926		9,62	300	
0,97	910		9,90	284	
1,14	894		10,12	284	
1,28	874	36	10,27	274	
1,45	868	1112	10,57	256	226
1,63	668	560	10,72	222	350
1,78	584		10,88	166	336
1,93	542		11,04	116	
2,08	512		11,34	80	
3,00	444				

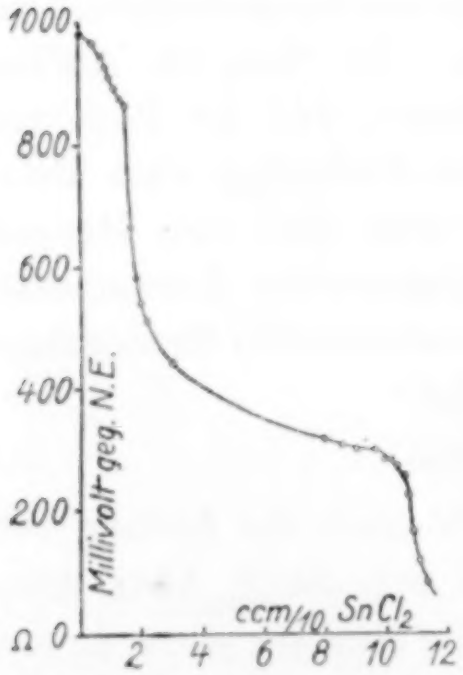


Fig. 4.

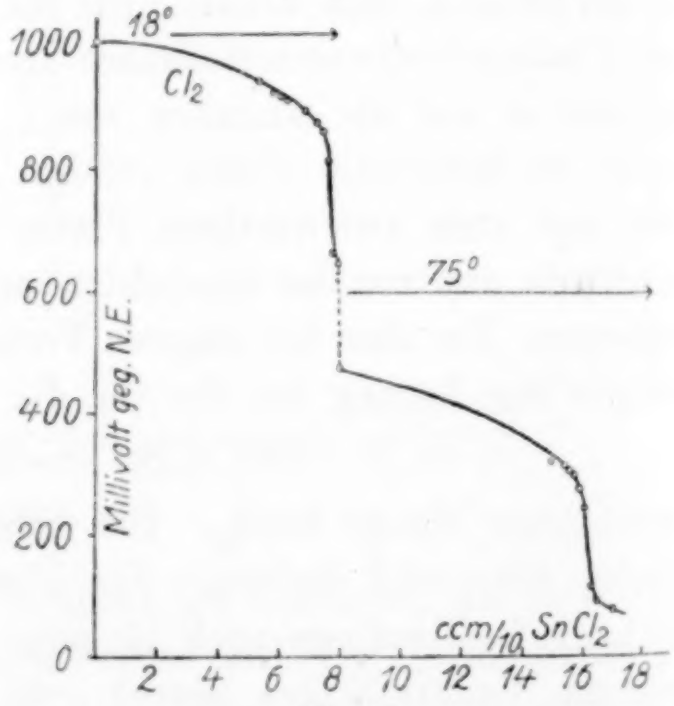


Fig. 5.

In Fig. 4 sind die Zahlen von Versuch 11 graphisch wiedergegeben worden; der erste Sprung erfolgt nach Reduktion des Bromates. Seine Auswertung ergab einen Gehalt der Lösung von 4,2750 mg statt 4,005 mg Pt, also 7% zu viel. Ähnlich fielen analog ausgeführte Parallelversuche aus. Es tauchte deshalb die Vermu-

tung auf, daß die Platin-Indikatorelektrode durch das Zusatzoxydans bei der hohen Temperatur angegriffen würde. Bei der an sich kleinen Menge Metall, die zur Untersuchung gelangte, muß selbst ein kleiner Angriff der Elektrode große prozentische Analysenfehler im Gefolge haben.

Wir haben infolgedessen die Analyse in der Weise abgeändert, daß das Zusatzoxydans in der Kälte zurücktitriert und erst danach bei 75° C weitertitriert wurde. Eine auf diesem Wege erhaltene Titrationspotentialkurve zeigt Fig. 5 und die so bei 4 Versuchen erhaltenen Resultate Tabelle 3. Als Zusatzoxydans benutzten wir in diesem Falle wieder Chlorwasser. Die Titerlösung wurde zugetropft.

Tabelle 3.

Versuch Nr.	Vom 1. bis 2. Sprung $^1/_{10}$ cm³ verbraucht	Für $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = Pt^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ berechnet	Differenz $^1/_{10}$ cm³	% Fehler
12	8,49	8,56	−0,07	−1
13	8,58	8,56	+0,02	+0,25
14	8,48	8,56	−0,08	−1
15	8,69	8,56	+0,13	+1,5

Bei Verwendung der capillaren und in die Lösung tauchenden Ausflußspitze der Bürette und bei der doppelten bzw. dreifachen Menge Platin ergaben sich die Resultate der Tabelle 4, die als befriedigend gelten können.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Vom 1. bis 2. Sprung $^1/_{10}$ cm³ verbraucht	Für $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = Pt^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ berechnet	Differenz $^1/_{10}$ cm³	% Fehler
16	17,95	17,91	+0,04	+0,25
17	17,98	17,91	+0,07	+0,33
18	17,90	17,91	−0,01	−0,1
19	27,50	27,43	+0,07	+0,25
20	27,49	27,43	+0,06	+0,25

Gold sowohl wie Platin lassen sich auf diesem Wege in sehr großer Verdünnung bestimmen; so ergab die Titration von 1 cm³ ihrer oben verwendeten m/500-Lösung nach Zusatz von 1 cm³ konz. HCl und nach Verdünnen auf 50 cm³ bei der Titration mit der etwa m/50-Stannochloridlösung bei beiden Metallen eine Potentialtitrationskurve, in der die beiden Sprünge sehr deutlich zu erkennen waren. Es handelt sich hierbei um Lösungen der Konzentration m/25000 und um 0,337 mg Gold einerseits, 0,4005 mg Platin an-

dererseits. Da hierbei aber auf die Titration des Metalls nur etwa 0,1 cm³ insgesamt entfallen, so muß mit Fehlern bis ± 5% gerechnet werden. Versuch 21 enthält die Zahlenwerte der Titration einer so verdünnten Goldlösung und Fig. 6 die zugehörige Potentialtitrationskurve.

Versuch 21.

1 cm³ Goldlösung + 1 cm³ konz. HCl + 50 cm³ H_2O.
Molarität: m/25000 $HAuCl_4$.
Temperatur 18° C. Zusatz Cl_2-Lösung.

$^1/_{10}$ cm³ $SnCl_2$ *a*	Millivolt *b*	*db/da*	$^1/_{10}$ cm³ $SnCl_2$ *a*	Millivolt *b*	*db/da*
0,0	1024		8,10	684	
2,0	1022		8,30	676	
4,0	1016		8,50	664	
5,0	998		8,65	660	
6,0	976		8,85	620	200
7,0	930		9,00	556	426
7,26	902		9,20	520	180
7,40	854	240	9,35	498	
7,50	740	1140	9,90	426	
7,65	734	40	10,50	356	
7,80	720		11,00	294	
7,95	702				

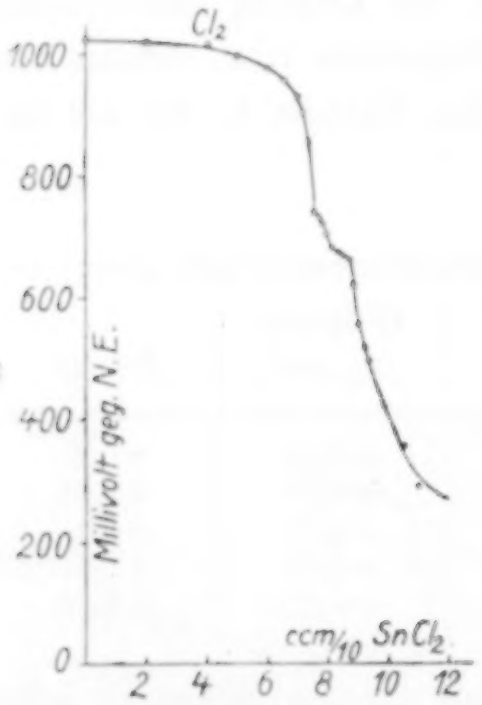


Fig. 6.

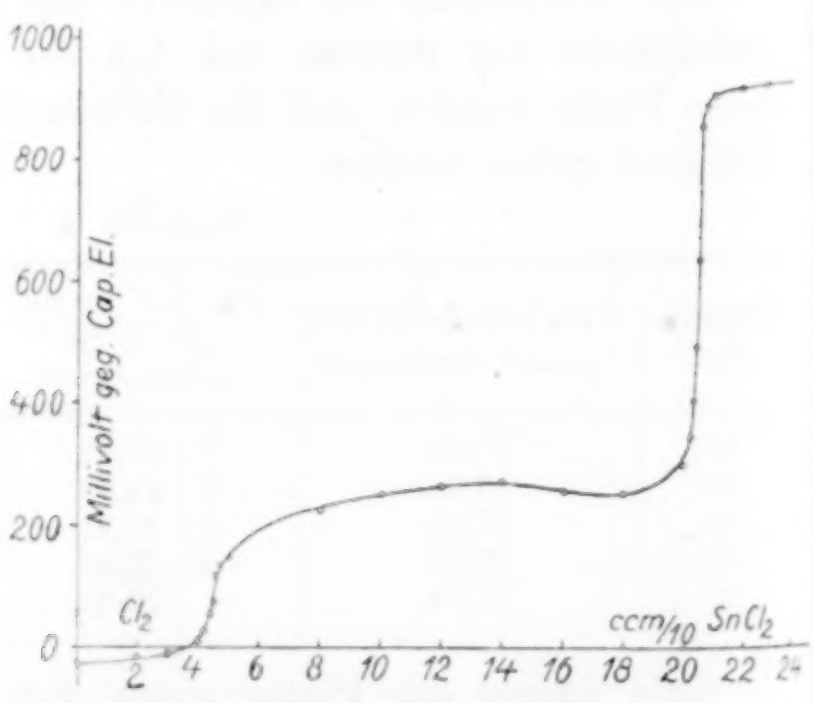


Fig. 7.

Für die Einstellung der $SnCl_2$-Lösung mit Bichromat sowohl wie für die eigentliche Titration der beiden Metalle läßt sich auch die vereinfachte Methode des gegengeschalteten Umschlagspotentials[1])

[1]) Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. 4. Aufl. Dresden u. Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff 1926, S. 83.

anwenden. Wir arbeiteten mit den in Tabelle 5 angegebenen Werten (gegen die Normal-Kalomelelektrode $Hg/Hg_2Cl_2, nKCl$) und erhielten damit dieselben Resultate wie oben.

Tabelle 5.

Mit $SnCl_2$ zu titrieren	Säuregehalt auf 50 cm³	Umschlagspotential
$HCrO_4'$	2 cm³ HCl konz.	+0,46 Volt
Cl_2	1 „ „ „	+0,80 „
$HAuCl_4$	1 „ „ „	+0,45 „
H_2PtCl_6	1 „ „ „	+0,20 „

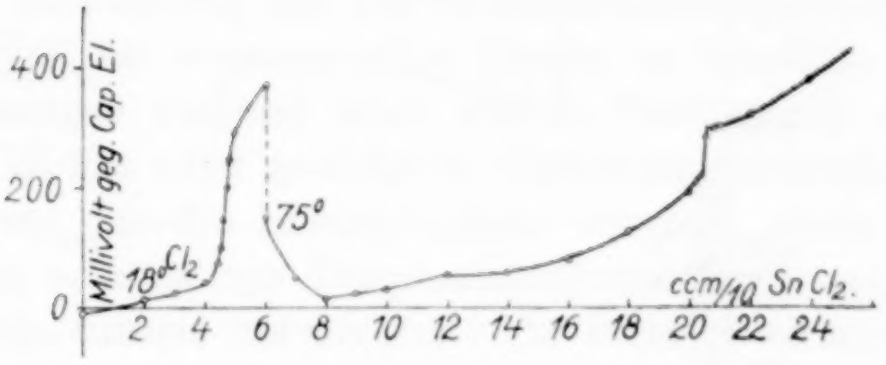


Fig. 8.

Diese Werte gelten streng nur für Lösungen, die sich innerhalb der von uns verwendeten Konzentrationsgrenzen bewegen. Wo laufend solche Titrationen ausgeführt werden sollen, handelt es sich wohl meist auch um Lösungen angenähert gleicher Konzentration, und man wird dann gut tun, sich durch einmalige Aufnahme einer Titrationspotentialkurve das für den gegebenen Fall zu verwendende Umschlagspotential ein für allemal selbst zu bestimmen.

Statt der Normalelektrode kann man bei Aufnahme der Potential-Titrationskurve mit gleich gutem Erfolge die kürzlich beschriebene Capillarelektrode[1]) verwenden. Fig. 7 und 8 bringen die mit einer solchen beim Gold und beim Platin erhaltenen Ergebnisse.

C. Gemeinsame Bestimmung von Gold und Platin.

Wir haben dann noch versucht, die beiden Metalle in gemeinsamer Lösung potentiometrisch mit $SnCl_2$ zu bestimmen, indem wir hofften, daß eines nach dem andern reduziert würde und sich demnach 2 Sprünge ergeben würden. Es trat indessen nach dem Chlorsprung nur ein Sprung nach Reduktion beider Metalle auf, der sich aber nicht einmal verwerten ließ, um wenigstens die Summe beider

[1]) E. Müller, Z. angew. Chem. **41** (1928), 1155; Z. phys. Chem. **135** (1928), 102; Z. anal. Chem. **75** (1928), 235.

Metalle zu ermitteln. Denn trotz gleichem Gesamtgehalt wechselte seine Lage mit dem wechselnden Verhältnis beider. Die sich hier abspielenden Vorgänge sind offenbar recht verwickelter Natur, wofür vermutlich die Bildung halbwertigen Goldes verantwortlich zu machen ist. Von einer Wiedergabe unserer diesbezüglichen Versuche sei hier abgesehen, da sie noch zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt haben und fortgesetzt werden müssen.

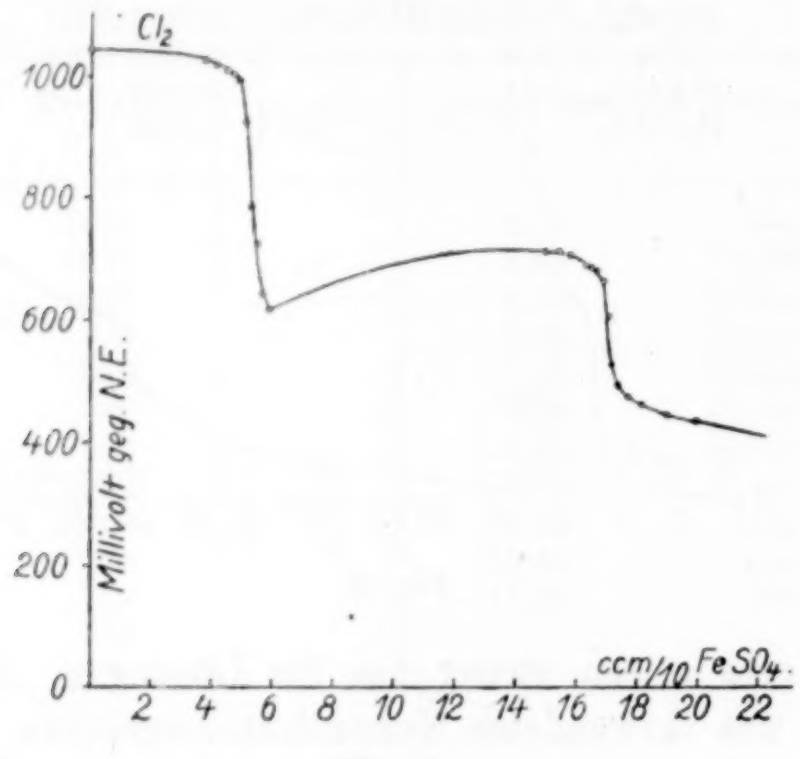


Fig. 9.

Dahingegen kann man in einer Gold und Platin haltenden Lösung ersteres genau finden, wenn man nach MÜLLER und WEISSBROD mit Ferrosulfatlösung potentiometrisch bei 18° C titriert. Die Gegenwart des Platins ändert zwar die Form der Potentialtitrationskurve etwas, wie ein Vergleich der Fig. 9 und Fig. 3 erkennen läßt, hindert aber nicht das Auftreten eines guten Sprunges nach der vollendeten Reduktion des Goldes gemäß

$$Au''' - 2Fe'' \rightarrow Au + 2Fe'''. \qquad (12)$$

Dresden, *Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Sächsischen Technischen Hochschule, Dezember 1928.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1928.

Uber die Diffusionskoeffizienten von Gasen in Wasser und ihre Temperaturabhängigkeit.

Von G. Tammann und Vitus Jessen.

Mit 2 Figuren im Text.

Bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten eines Gases in einer Flüssigkeit hat man vor allen Dingen zu beachten, daß Konvektionsströmungen während einer solchen Bestimmung nicht auftreten. Die Dichte einer gesättigten Gaslösung unterscheidet sich aber häufig von der des Lösungsmittels nur sehr wenig. Infolgedessen werden sehr geringe Temperaturschwankungen schon erhebliche Konvektionsströme hervorrufen. Um diese zu vermeiden, kann man die Diffusion entweder in sehr engen Röhren vor sich gehen lassen oder das Lösungsmittel durch geringe Zusätze fremder Stoffe unbeweglich machen, gelatinieren lassen.

Bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten sind nach I. Stefan[1]) zwei Hauptfälle zu berücksichtigen.

1. Es wird die Geschwindigkeit gemessen, mit der ein Gas in eine gasfreie, unendlich lange Flüssigkeitsschicht eintritt.

2. Es wird die Geschwindigkeit des Durchtritts eines Gases durch eine dünne Flüssigkeitsschicht gemessen, nachdem der stationäre Zustand sich hergestellt hat, in dem der Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Grenzschichten der Flüssigkeitsschicht unveränderlich ist.

1. Bei Benutzung einer unendlich langen Flüssigkeitssäule vom Querschnitt 1 cm^2 gilt die Differentialgleichung

$$\frac{dc}{dt} = k\frac{d^2c}{dx^2},$$

worin c die Konzentration des Gases zur Zeit t in der Entfernung x von der Oberfläche der Flüssigkeitssäule und k den Diffusionskoeffizienten bedeuten.

Wenn zur Zeit $t = 0$ nur die Oberfläche der Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt ist und in der Flüssigkeit die Gaskonzentration

[1]) I. Stefan, Wiener Berichte 77 II (1878), 371.

$c = 0$ ist, ferner zur Zeit t an der Oberfläche die Sättigung $c = a \cdot s$ bestehen bleibt, wo a den BUNSEN'schen Absorptionskoeffizienten und s die Dichte des Gases bedeuten, so ist die zur Zeit t aufgenommene Gasmenge $v \cdot s$ proportional dem Integral aus dem Konzentrationsgefälle an der Oberfläche $\left(\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}\right)$ von der Zeit 0 bis zur Zeit t:

$$v \cdot s = -k \int_0^t \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} \cdot dt.$$

Nach Ausführung der Integration ergibt sich

$$vs = \frac{kas}{\sqrt{\pi k}} \int_0^t \frac{1}{\sqrt{t}}\, dt = 2as \sqrt{\frac{kt}{\pi}}.$$

Für den Querschnitt q erhält man

$$v = 2aq \sqrt{\frac{kt}{\pi}}$$

oder

$$k = \frac{\pi v^2}{4a^2 q^2 t}. \tag{1}$$

2. Wenn das Gas durch eine dünne Flüssigkeitsschicht diffundiert und der stationäre Zustand sich eingestellt hat, so wird das in der Zeiteinheit durch die Flüssigkeitsschicht hindurchtretende Volumen des Gases sein:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{akq}{l}, \tag{2}$$

wenn auf der einen Seite der Flüssigkeitsschicht von der Dicke l die Konzentration a, auf der anderen die Konzentration 0 herrscht.

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der Kohlensäure in Wasser benutzte STEFAN bei 17° Glasröhren von 0,5—1 mm Durchmesser, um Konvektionsströmungen im Wasser zu vermeiden. Nach der ersten Methode fand er den Wert $k = 1{,}36 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ und nach der zweiten $k = 1{,}41 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$.

Nach der ersten Methode bestimmte auch G. HÜFNER[1]) die k-Werte von H_2 und Cl_2.

Bei den Versuchen von S. v. WROBLEWSKY[2]) nach der ersten Methode befand sich das CO_2-Gas in einer breiten Röhre über einer

[1]) G. HÜFNER, Z. phys. Chem. 27 (1898), 227.

[2]) S. v. WROBLEWSKY, Wied. Ann. 4 (1878), 268.

langen Wassersäule. Da das kohlensäurehaltige Wasser dichter ist als das reine, so fand er den viel zu großen k-Wert: 2,13 $\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$.

Nach der zweiten Methode arbeiteten G. Hüfner[1]), A. Hagenbach[2]) und F. Exner.[3]) Hüfner bestimmte die k-Werte von CO_2, NH_3, N_2O, H_2, N_2 und O_2 bei der Diffusion durch eine Wasserschicht, die sich auf einer Hydrophanplatte in einem Glasrohr befand. Das Rohr hatte einen Durchmesser von 1 cm. Um sicher die Konvektionsströme zu vermeiden, benutzte er als Diffusionsschicht auch einen Pfropfen aus 2%igem wäßrigem Agar und erhielt bei verschiedenen Temperaturen die k-Werte von CO_2, H_2 und NH_3 der Tabellen 1—3. Neben den gefundenen stehen die nach der linearen Beziehung

$$k_t = k_0 (1 + \beta t)$$

berechneten Werte. Für CO_2 fand er nach dem ersten Verfahren $k = 1{,}37 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ und nach dem zweiten $k = 1{,}383 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$. In der Wassersäule über Hydrophan sind also während der Versuche keine Konvektionsströme aufgetreten.

Tabelle 1.

CO_2.

Temp. in ° C	$k_{\text{gef.}}$	$k_{\text{ber.}}$
10,25	1,264	—
15,2	1,383	1,400
20,4	1,542	—

Tabelle 2.

H_2.

Temp. in ° C	$k_{\text{gef.}}$	$k_{\text{ber.}}$
10	3,75	—
16	4,09	4,13
21	4,45	—

Tabelle 3.

NH_3.

Temp. in ° C	$k_{\text{gef.}}$	$k_{\text{ber.}}$
8,0	0,93	0,92
10,6	0,99	—
10,8	1,004	0,996
13,9	1,052	1,077
15,0	1,106	—

Hagenbach benutzte zur Vermeidung der Konvektionsströme eine 20%ige wäßrige Gelatinelösung, die er in ungefähr 1000 Durchbohrungen einer 1,2 cm dicken Messingplatte füllte. Auf beiden Seiten der Platte befand sich dasselbe Gas unter verschiedenen konstant gehaltenen Drucken.

Exner benutzte als Diffusionsschicht eine dünne Seifenlamelle in einem einseitig geschlossenen graduierten Rohr. Das zu untersuchende Gas diffundierte gegen Luft, die sich im Innern des Rohres befand. Die Abhängigkeit der k-Werte vom Molekulargewicht M der Gase konnte er durch folgende Formel wiedergeben:

$$k\sqrt{M} = \text{const.}$$

[1]) G. Hüfner, Wied. Ann. **60** (1897), 134.
[2]) A. Hagenbach, Wied. Ann. **65** (1898), 673.
[3]) F. Exner, Pogg. Ann. **155** (1875), 321.

In der Tabelle 4 sind die k-Werte der verschiedenen Beobachter zusammengestellt. Exner hat seine Werte nicht in absolutem Maß angegeben, sondern auf Luft bezogen. Seine Werte sind deshalb mit $\frac{1{,}38}{47}$ multipliziert, um sie auf den von Stefan und Hüfner gefundenen CO_2-Wert $k = 1{,}38$ zu reduzieren.

Die von Stefan und von Hüfner für CO_2 gefundenen k-Werte stimmen fast überein. Die von Exner gefundenen k-Werte sind größer als die von Hüfner gefundenen und diese wieder größer als die von Hagenbach gefundenen, bis auf einen viel zu großen k-Wert von Hagenbach für O_2 und einen ebenfalls zu großen k-Wert von Hüfner für H_2. Nur der Diffusionskoeffizient der Kohlensäure scheint einigermaßen richtig bestimmt zu sein. Die andern unterscheiden sich so viel, daß man auch ihre angenähert richtigen Werte nicht erraten kann.

Tabelle 4.

	Stefan	Hagenbach	Hüfner	$\text{Exner}_{\text{gef.}}$	$\text{Exner}_{\text{ber.}}$
CO_2 . .	1,38 (17)°	0,770 (0)°	1,38 (15,2)°	—	—
	—	0,843 (15)	—	—	—
H_2 . . .	—	2,95 (14)	4,09 (16)	5,81 (13)°	6,47 (15)°
	—	—	7,53 (16)	—	—
O_2	—	7,58 (14)	1,62 (21,7)	1,91 (15)	1,62 (15)
N_2	—	—	1,73 (21,7)	1,68 (15)	1,73 (15)
N_2O . . .	—	0,634 (14)	1,35 (16,2)	—	—
H_2S . . .	—	1,24 (15,5)	—	1,53 (16)	1,57 (15)
Cl_2	—	—	1,10 (16,3)	—	—

Der Diffusionskoeffizient von Ammoniak ist von acht Beobachtern bestimmt worden.

I. Müller[1]) fand nach der zweiten Methode zwischen 0° und 40° die viel zu großen k-Werte 14,3 bis 15,1 $\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$.

F. Voigtländer[2]) tauchte einen 1%igen Agarzylinder, der sich in einem oben offenen Glaszylinder befand, in eine Lösung von Ammoniak und nahm zur Berechnung nach der Formel (1) an, daß die Gewichtszunahme dieses Zylinders der hineindiffundierten Ammoniakmenge entspricht.

---

[1]) I. Müller, Wied. Ann. 43 (1891), 554.

[2]) F. Voigtländer, Z. phys. Chem. 3 (1889), 316.

I. D. R. Scheffer[1]), S. Arrhenius[2]) und R. Abegg[3]) schichteten eine Ammoniaklösung über eine dreimal so lange Wassersäule. Nach der Diffusion zerlegten sie die Schicht in vier gleich lange Schichten und bestimmten in jeder derselben den Ammoniakgehalt. Einer von I. Stefan angegebenen Tabelle wurden dann die entsprechenden k-Werte entnommen. Stellt man die in der Tabelle 5 angegebenen gefundenen k-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur dar, so liegen die k-Werte von Scheffer, Arrhenius, Abegg und Hagenbach ungefähr auf einer Geraden der Gleichung

$$k_t = 0{,}859\,(1 + 0{,}0521\,t),$$

während die k-Werte von Hüfner, Exner und Voigtländer von dieser Geraden sehr stark abweichen. Es scheint also der k-Wert für Ammoniak durch die Bestimmungen von Scheffer, Arrhenius, Abegg und Hagenbach einigermaßen sicher zu sein.

Tabelle 5.

	Temp. in °C	$k_{\text{gef.}}$	$k_{\text{ber.}}$
Scheffer	4,5	1,06	—
Arrhenius	12	1,42	1,396
Hüfner	15	1,106	1,530
Abegg	16	1,575	—
Hagenbach . . .	17	1,594	1,620
Exner	17	1,93	1,620
Voigtländer . . .	20	1,26	1,754

Das Versuchsverfahren.

Die Messungen wurden nach der ersten Methode ausgeführt. Das Gas diffundierte in einen 10 cm langen Zylinder einer 1- bis 3%igen Lösung von Agar in Wasser. Das Volumen des absorbierten Gases wurde bei unveränderlichem Druck und unveränderlicher Temperatur gemessen. Bei leichter löslichen Gasen (Kohlensäure und Acetylen) brauchte die Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit nicht mehr als 15 cm^2 zu betragen, damit in etwa 2 Stunden eine bequem meßbare Gasmenge von 4 cm^3 absorbiert wurde. Bei schwerer löslichen Gasen (Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff) mußte die Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit aufs vierfache vergrößert werden, damit in 2 Stunden etwa 0,4 cm^3 absorbiert wurden.

[1]) I. D. R. Scheffer, Z. phys. Chem. **2** (1888), 396.
[2]) S. Arrhenius, Z. phys. Chem. **10** (1892), 51.
[3]) R. Abegg, Z. phys. Chem. **11** (1893), 248.

Da die Agarlösung möglichst von der Luft befreit werden mußte, damit nicht Luft aus ihr in den Gasraum diffundierte, wurde sie ausgekocht und heiß ins Diffusionsgefäß gegossen. Nach 5 Minuten konnte dann der Druck im Diffusionsgefäß ohne Aufkochen der Lösung auf 12 mm erniedrigt werden, worauf das Diffusionsgefäß im Wasserbade der Abkühlung während einer Stunde überlassen wurde. Das Öl im Manometer *M* (Fig. 1) wurde bis an den Hahn 2 herangesogen. Sonst wäre die im Manometer befindliche Luft während des Versuchs in das Versuchsgas diffundiert. Durch besondere Versuche wurde die Zeit ermittelt, nach welcher der Unterschied der Temperaturen im Bade und im Absorptionsgefäß nicht mehr als 0,01° betrug. Diese Zeit betrug fast unabhängig von der Versuchs-

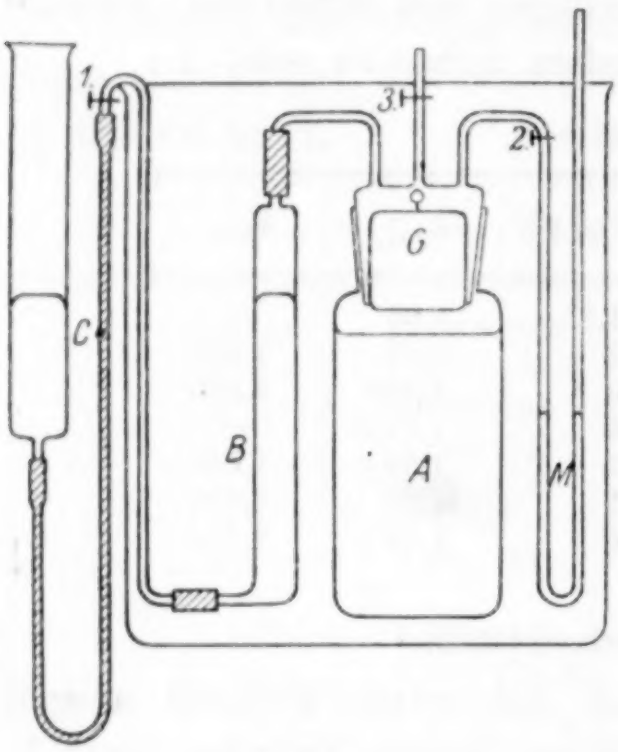


Fig. 1.

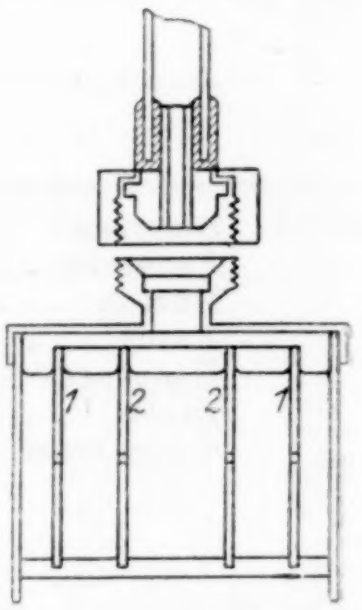


Fig. 2.

temperatur 50 Minuten. Für die Diffusion leicht löslicher Gase konnte in dieser Weise der Diffusionszylinder in fast luftleeren Zustand vorbereitet und auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden.

Bei schwerer löslichen Gasen mußte der Querschnitt des Diffusionszylinders, wie erwähnt, erheblich größer sein. Damit die Abkühlung nicht zu lange dauerte, mußte der Diffusionszylinder aus Kupfer hergestellt werden und in ihm zwei Kupferzylinder *1* und *2* (Fig. 2) befestigt werden.

Die Endform des Diffusionsapparates für leichtlösliche Gase ist in der Fig. 1 schematisch dargestellt. Das Diffusionsgefäß *A* aus Glas ist mit einem Ölmanometer *M* und dem kalibrierten Rohr *B* verbunden, in dem das absorbierte Gasvolumen gemessen wurde.

Durch Heben oder Senken des Rohres *C* kann der Druck im Rohr *B* so verändert werden, daß im Ölmanometer beide Menisken in gleichem Niveau stehen. Der Glaskörper *G* dient zur Verkleinerung des Gasvolumens, um den Einfluß von Druck- und Temperaturschwankungen auf das zu messende Gasvolumen zu verringern. Nachdem im Diffusionsgefäß sich die Badtemperatur hergestellt hatte, wurde das Gas durch den Hahn *3* ins Diffusionsgefäß einströmen lassen, darauf der Druck auf 50 mm erniedrigt und schließlich das Gas nochmals einströmen lassen. Dann wurde der Hahn *3* geschlossen, die Hähne *1* und *2* geöffnet und mit der Ablesung der absorbierten Gasvolumina begonnen. In den ersten 2 Minuten vom ersten Einlassen des Gases ins Absorptionsgefäß änderte sich der Druck, da nochmals zum Ausspülen der Luft der Druck auf 50 mm erniedrigt wurde und wiederum Gas eingeleitet wurde. Nach 2 Minuten war dann der Gasdruck der einer Atmosphäre. Die erste Ablesung wurde erst etwa 30 Minuten nach dieser Zeit gemacht. Die Unsicherheit der Zeitbestimmung ist also auf etwa 1 % zu schätzen.

Im Diffusionsapparat für leicht lösliche Gase befanden sich über der Agarlösung etwa 20 cm^3 Gas. Während einer Versuchsreihe wurden durchschnittlich 4 cm^3 Gas absorbiert bei einem Ablesungsfehler von 0,01 cm^3 (0,25 %). Eine Änderung des Drucks um 1 mm bedingte eine Änderung von k um 1,3 %, eine Änderung der Temperatur um 0,1° eine Änderung von k um 0,36 %. Die Fehler in der Druck- und Temperaturbestimmung überschritten diese Fehler nicht.

Bei schwerlöslichen Gasen wurden von 70 cm^3 Gas über der Agarlösung durchschnittlich nur 0,4 cm^3 während eines Versuchs absorbiert. Der Ablesungsfehler betrug 0,001 cm^3 (0,25 %) des absorbierten Gases. Eine Änderung des Luftdrucks um 1 mm bedingte eine Änderung von k um 45 %, und eine Änderung der Temperatur um 0,1° eine Änderung von k um 12,8 %.

Diese Änderungen mußten besonders bestimmt werden. An ein Glasgefäß, dessen Inhalt ebenfalls 70 cm^3 betrug, war ein Ölmanometer und ein Glasrohr angeschmolzen. Das Rohr führte aus dem Bade, in welches das Glasgefäß neben das Absorptionsgefäß aus Kupfer versenkt war. Zu Beginn des Versuchs wurde das aus dem Glasgefäß führende Rohr mit einem Hahn geschlossen. Die Niveaudifferenz des Manometers, das denselben Rohrquerschnitt hatte wie das Manometer *M* am Kupfergefäß, gab dann die Wirkung der Änderungen des Luftdrucks und der Badtemperatur auf den Druck im Absorptionsgefäß an. Aus dieser Niveaudifferenz konnte dann

die Änderung des Gasvolumens im Absorptionsgefäß berechnet werden. Hierzu mußte noch die Änderung des Gasvolumens im Ableserohr B für die Druckänderung von 1 mm bestimmt werden. Bei 13 Ablesungen wurde gefunden für 1 mm Niveaudifferenz des Ölmanometers $10{,}8 \pm 0{,}3$ mm³ Änderung des Gasvolumens. Von dem am Ölmanometer des Glaskompensationsapparates abgelesenen Drucke p in Millimeter Öl ist der anfängliche Überdruck zu subtrahieren und diese Differenz mit 10,8 mm³ zu multiplizieren. Dieses Volumen ist bei wachsendem Druck vom abgelesenen absorbierten Gasvolumen abzuziehen. In der Tabelle 6 sind die Korrektionen für einen Diffusionsversuch mit H_2 angegeben. Einem Ablesungsfehler von 0,1 mm am Ölmanometer des Kompensationsapparates entspricht ein Fehler von 0,4 % des korrigierten absorbierten Volumens und diesem ein Fehler von 0,8 % des Diffusionskoeffizienten.

Tabelle 6.

H_2; 2%ige Agarlösung; Temp. 17,5°; $p = 756$ mm; $p_{H_2O} = 15$ mm.

$$k = 1131 \left(\frac{741 \cdot 273{,}0}{760 \cdot 290{,}5}\right)^2 \cdot \frac{v_g^2}{t} = 955 \frac{v_g^2}{t}.$$

t	Δv_g	Δp	mm³	Δv_g red.	$\sqrt{t}$	$\Delta\sqrt{t}$	$\frac{\Delta v_g \text{ red.}}{\Delta\sqrt{t}}$	$\left(\frac{\Delta v_g \text{ red.}}{\Delta\sqrt{t}}\right)^2$	k
32,5	0,000	0,0	—	—	5,70	0,00	—	—	—
65,4	0,115	−1,7	−18	0,133	8,10	2,40	0,0555	0,00307	2,92
80,7	0,165	−1,9	−20	0,185	8,99	3,29	0,0562	0,00316	3,01
90,3	0,192	−2,0	−22	0,214	9,51	3,81	0,0562	0,00316	3,01
102,3	0,221	−2,2	−24	0,245	10,12	4,42	0,0555	0,00307	2,92
112,9	0,243	−3,1	−33	0,276	10,63	4,93	0,0560	0,00313	2,98
122,4	0,265	−2,9	−31	0,296	11,09	5,39	0,0550	0,00302	2,88

Der Mittelwert von k ist $2{,}95 \pm 0{,}047$ cm²/Tag.

Die Formel (1) setzt voraus, daß bei der Diffusion eines Gases in einen gasfreien Flüssigkeitszylinder dieser Zylinder unendlich lang ist. Bei der Diffusion von Kohlensäure und Acetylen betrug die Länge des Flüssigkeitszylinders 10 cm und die Diffusionszeit 1,5 bis 2,5 Stunden. Während dieser Zeit nahm der Ausdruck v^2/t, welcher proportional dem Diffusionskoeffizienten k ist, in allen Versuchen mit der Zeit nicht merklich ab. Wäre gegen Ende der Versuche die Konzentration des diffundierenden Gases am Boden des Flüssigkeitszylinders eine merkliche geworden, so wäre eine Abnahme jenes Ausdrucks mit der Zeit zu erwarten gewesen. Um nochmals zu beweisen, daß die Länge von 10 cm für die Diffusionszeit von etwa 2 Stunden hinreichend ist, wurde die Diffusion von

CO_2 bei 17,5° (Tabelle 7) mit einem nur 4 cm langen Flüssigkeitszylinder wiederholt und 4 Stunden lang verfolgt. Der k-Wert ($1{,}24 \pm 0{,}019$ cm²/Tag) blieb auch noch nach 4 Stunden konstant. Zwei Versuche mit dem langen Flüssigkeitszylinder ergaben die k-Werte $1{,}22 \pm 0{,}013$ und $1{,}28 \pm 0{,}010$. Im kürzeren Diffusionszylinder liegt der k-Wert also zwischen den k-Werten der beiden Versuchsreihen im längeren Zylinder.

Tabelle 7.

CO_2; 1 % Agarlösung; Temp. 17,5°; $p = 747$ mm; $p_{H_2O} = 15$ mm.

$$k = 5{,}22 \left(\frac{732 \cdot 273{,}0}{760 \cdot 290{,}5}\right)^2 \cdot \frac{v_g^2}{t} = 4{,}23 \frac{v_g^2}{t}.$$

t	Δv_g	k	t	Δv_g	k
21,2	0,00	—	142,9	3,96	1,24
54,4	1,49	1,23	151,5	4,14	1,24
72,7	2,10	1,23	165,9	4,48	1,27
79,6	2,30	1,20	181,1	4,79	1,27
96,8	2,80	1,21	200,0	5,13	1,23
110,9	3,20	1,27	218,6	5,50	1,26
128,8	3,64	1,25	241,4	5,91	1,26

Der Mittelwert von k ist $1{,}24 \pm 0{,}019$ cm²/Tag.

Um festzustellen, ob der Agarzusatz zum Wasser den Diffusionskoeffizienten merklich beeinflußt, wurden einige Versuche mit verschiedener Agarkonzentration bei derselben Temperatur durchgeführt.

Tabelle 8.

	Temperatur in ° C	1 % Agarlösung		2 % Agarlösung		3 % Agarlösung
CO_2	25,0	1,52	1,51	—		1,47
C_2H_2 . . .	10,0	1,30		1,29		—
H_2	17,5	2,82	3,03	2,95	2,92	—

Die Tabelle 8 zeigt, daß die Unterschiede der Diffusionskoeffizienten für verschiedene Agarkonzentrationen unter sonst gleichen Bedingungen innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche liegen. Der Agarzusatz beeinflußt also nicht merklich die Diffusionskoeffizienten von Gasen in Wasser.

Zur Berechnung der Beobachtungen.

Als Beispiel der Berechnung des Diffusionskoeffizienten ist ein Versuch mit CO_2 (Tabelle 9) bei 10,0° im folgenden genauer beschrieben. Der benutzte Diffusionszylinder hatte einen Querschnitt $q = 15{,}6$ cm². Die Länge der 1 %igen Agarlösung im Gefäß war 10 cm. Der Bunsen'sche Absorptionskoeffizient ist für CO_2 bei 10,0° 1,194. Da der Diffusionskoeffizient in cm²/Tag angegeben wird.

die Zeit t aber in Minuten gemessen wurde, so mußte die Zeit in Minuten noch durch 1440 dividiert werden. Setzt man in der Formel (1) die Werte π, q und a ein, so ergibt sich

$$\frac{k \cdot t}{v^2} = \frac{1440\,\pi}{4\,a\,2q^2} = 3{,}25\,.$$

Das abgelesene Volumen v_g ist noch auf 0° und 760 mm zu reduzieren. Zu diesem Zweck ist vom Barometerstand 747 mm noch der Wasserdampfdruck bei 10,0°, 9 mm, abzuziehen. Dementsprechend ergibt sich für die Reduktion des gemessenen Volumens der Faktor

$$\frac{738 \cdot 273}{760 \cdot 283}.$$

Mit dem Quadrat dieses Faktors (0,878) hat man die Konstante 3,25 der vorigen Formel zu multiplizieren. Es ergibt sich dann

$$k = 2{,}86\,\frac{v_g^2}{t}\,.$$

Einem Ablesungsfehler von 0,5 mm am Barometer entspricht ein Fehler von 0,14 % des k-Wertes. Einem Fehler des Bunsenschen Absorptionskoeffizienten von 0,001 entspricht ein Fehler des k-Wertes von 0,16 %. Wenn sich Fehler in der Bestimmung der Absorptionskoeffizienten herausstellen sollten, dann müßten die gefundenen Diffusionskoeffizienten mit dem Quotienten

$$\frac{a^2 \text{ (benutzt)}}{a^2 \text{ (neu bestimmt)}}$$

multipliziert werden. Deshalb sind im folgenden für jedes Gas die zur Rechnung benutzten a-Werte angegeben.

Das Gasvolumen zur Zeit $t = 0$ könnte auf Grund der Bestimmung der Gasvolumina zu verschiedenen Zeiten extrapoliert werden und daraus die zur Zeit t absorbierte Gasmenge berechnet werden. Das ist aber nicht nötig, da der Diffusionskoeffizient auch auf folgende Art und Weise abgeleitet werden kann. Für das zur Zeit der ersten Ablesung t_1 unbekannte Volumen v_{g_1} gilt

$$v_{g_1} = \frac{2\,a\,q}{\sqrt{\pi}}\sqrt{k\,t_1}\,.$$

Die Differentiation ergibt

$$\frac{\Delta v_g}{\Delta t} = \frac{2\,a\,q}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{t_1 + \Delta t} - \sqrt{t_1}}{\Delta t} \cdot \sqrt{k}\,,$$

woraus folgt

$$k = \frac{\pi}{4\,a^2 q^2}\left(\frac{v_g}{\sqrt{t_1 + \Delta t} - \sqrt{t_1}}\right)^2.$$

In den folgenden Tabellen ist der Ausdruck $(\sqrt{t_1 + \Delta t} - \sqrt{t_1})$ mit der Abkürzung $\Delta\sqrt{t}$ bezeichnet.

Tabelle 9.

CO_2; 1 % Agarlösung; Temp. 10,0°; $p = 747$ mm; $P_{H_2O} = 9$ mm; $k = 2{,}86\, v_g^2/t$.

t	Δv_g	$\sqrt{t}$	$\Delta\sqrt{t}$	$\frac{\Delta v_g}{\Delta\sqrt{t}}$	$\left(\frac{\Delta v_g}{\Delta\sqrt{t}}\right)^2$	k
22,4	0,00	4,73	0,00	—	—	—
98,4	3,16	9,94	5,21	0,607	0,368	1,05
108,7	3,47	10,42	5,69	0,610	0,372	1,06
116,6	3,69	10,80	6,07	0,608	0,369	1,05
125,5	3,91	11,20	6,47	0,604	0,365	1,04
131,5	4,11	11,47	6,74	0,610	0,372	1,06

Der Mittelwert von k ist 1,05 ± 0,006 cm²/Tag.

Die Versuchsresultate.

1. Kohlensäure.

Luftfreie Kohlensäure wurde aus Marmor und Salzsäure hergestellt und mit einer Lösung von Natriumbicarbonat gewaschen. Zur Berechnung der k-Werte sind für die Versuchstemperaturen die aus q und a berechneten Werte kt/v^2 in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 10.

Temp. ° C	a [1])	kt/v^2
0,0	1,713	1,58
10,0	1,194	3,25
17,5	0,942	5,22
25,0	0,759	8,07
30,0	0,665	10,50

Genau so wie die Versuchsreihe der Tabelle 9 sind die übrigen Versuchsreihen durchgeführt worden. Die folgende Tabelle gibt die aus den k-Werten der einzelnen Versuchsreihen berechneten Mittelwerte k_m und die nach der Gleichung

$$k_t = 0{,}83\,(1 + 0{,}0289\, t)$$

berechneten Werte $k_{ber.}$. Der Agargehalt ist vor jedem k-Wert angegeben.

Tabelle 11.

Temp. in ° C	k			k_m	$k_{ber.}$
0,0	(1 %) 0,83 ± 0,005	(1 %) 0,82 ± 0,003	—	0,83	—
10,0	(1 %) 1,05 ± 0,006	(1 %) 1,07 ± 0,002	(1 %) 1,07 ± 0,007	1,06	1,07
17,5	(1 %) 1,22 ± 0,013	(1 %) 1,28 ± 0,010	(1 %) 1,24 ± 0,019	1,25	—
25,0	(1 %) 1,52 ± 0,012	(1 %) 1,51 ± 0,012	(3 %) 1,47 ± 0,013	1,50	1,43
30,0	(1 %) 1,51 ± 0,012	(2 %) 1,50 ± 0,012	—	1,51	1,55

[1]) Chr. Bohr, Wied. Ann. 68 (1899), 504.

Bei 40° schwanken die Ausdrücke $\Delta v_g/\Delta\sqrt{t}$ und damit auch die k-Werte in Abhängigkeit von der Zeit recht erheblich. Der Grund hierfür ist wohl in der schon beginnenden Verflüssigung der Agarlösung zu suchen.

2. Acetylen.

Das aus Calciumcarbid und Wasser entwickelte Acetylen wurde mit NaOH und einer sauren Lösung von $HgCl_3 + Cu(NO_3)_2$ gewaschen. Die Agarzylinder waren 9,5 cm lang und hatten einen Querschnitt von 14,1 cm².

Die Tabellen 12 bis 14 sind analog den Tabellen 9 bis 11 für Kohlensäure angeordnet.

Tabelle 12.

Temp. in °C	a [1])	$\frac{kt}{v^2}$
0,0	1,73	1,90
10,0	1,31	3,31
17,5	1,09	4,75
30,0	0,84	8,07

Tabelle 13.

C_2H_2; 1% Agarlösung; Temp. 17,5°; $p = 731$ mm; $p_{H_2O} = 15$ mm.

$$k = 4{,}75\left(\frac{716 \cdot 273}{760 \cdot 290.5}\right)^2 \frac{v_{g^2}}{t} = 3{,}73\,\frac{v_g^2}{t}.$$

t	Δv_g	$\Delta\sqrt{t}$	$\left(\frac{\Delta v_g^2}{\Delta\sqrt{t}}\right)$	k
15,7	0,00	0,00	—	—
43,0	1,62	2,59	0,391	1,46
56,1	2,20	3,54	0,387	1,44
71,1	2,80	4,49	0,388	1,45
87,7	3,37	5,40	0,389	1,45
104,5	3,89	6,26	0,386	1,44
121,8	4,37	7,07	0,383	1,43

Der Mittelwert von k ist 1,45 ± 0,008 cm²/Tag.

Nach der Gleichung

$$k_t = 0{,}95\,(1 + 0{,}03295\,t)$$

wurden die Werte $k_{ber.}$ der Tab. 14 berechnet.

Tabelle 14.

Temp. in °C	k		k_m	$k_{ber.}$
0,0	(1%) 0,95 ± 0,010	(1%) 0,94 ± 0,015	0,95	—
10,0	(2%) 1,29 ± 0,028	(1%) 1,30 ± 0,015	1,30	1,26
17,5	(1%) 1,47 ± 0,022	(1%) 1,45 ± 0,008	1,46	1,50
30,0	(2%) 1,97 ± 0,010	(3%) 1,81 ± 0,010	1,89	—

[1]) L. W. Winkler, Landolt-Börnstein, Tab., 5. Aufl. S. 767.

3. Wasserstoff.

Der Wasserstoff wurde aus Zink und Schwefelsäure entwickelt und mit NaOH- und $Pb(NO_3)_2$-Lösung gewaschen.

Die Bestimmungen des Diffusionskoeffizienten wurden im Kupfergefäß durchgeführt. Der Agarzylinder war 4,4 cm lang und hatte einen Querschnitt von 54 cm^2 unter Berücksichtigung der Querschnitte der in ihm befindlichen beiden Kupferzylinder.

Die Tabelle 15 enthält für die Versuchstemperaturen die BUNSEN'schen Absorptionskoeffizienten a und die aus q und a berechneten Werte für kt/v^2.

Tabelle 15.

Temp. in °C	a [1])	kt/v^2
10,0	0,0196	1008
17,5	0,0185	1131
25,0	0,0175	1265
30,0	0,0170	1343

Eine Versuchsreihe über die Diffusion des Wasserstoffs ist schon in der Tabelle 6 wiedergegeben. In der folgenden Tabelle sind für jede Versuchsreihe die Mittelwerte und deren Mittelwerte k_m angegeben. Nach der Gleichung

$$k_t = 1{,}69\,(1 + 0{,}0432\,t)$$

wurden die Werte $k_{ber.}$ berechnet.

Tabelle 16.

Temp. in °C	k				k_m	$k_{ber.}$
10,0	(1%) 2,44 ± 0,040	(1%) 2,49 ± 0,071	(1%) 2,32 ± 0,058	(1%) 2,41 ± 0,062	2,42	—
17,5	(2%) 2,95 ± 0,047	(2%) 2,92 ± 0,041	(1%) 2,82 ± 0,073	(1%) 3,03 ± 0,047	2,93	2,97
25,5	(2%) 3,55 ± 0,055	(2%) 3,50 ± 0,058	—	—	3,53	3,52
30,0	(2%) 3,87 ± 0,080	(2%) 3,90 ± 0,093	(2%) 3,83 ± 0,025	(2%) 3,91 ± 0,013	3,88	—

4. Stickstoff.

Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, von Sauerstoff und Kohlensäure durch Waschen mit stark alkalischer Pyrogallollösung befreit und in einem Glasgasometer über ausgekochter gesättigter Kochsalzlösung aufbewahrt. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurde in dem Kupfergefäß durchgeführt. Die Tabelle 17 enthält die a-Werte und die aus q und a berechneten kt/v^2-Werte für die Versuchstemperaturen.

[1]) L. W. WINKLER, Ber. **24** (1891), 89.

Tabelle 17.

Temp. in °C	a [1])	kt/v^2
1,0	0,0230	732
10,0	0,0190	1071
17,5	0,0166	1407
25,0	0,0149	1743
30,0	0,0140	1974

In der folgenden Tabelle ist eine Versuchsreihe mit Stickstoff angegeben.

Tabelle 18.

N_2; 2% Agarlösung; Temp. 25,0°; $p = 743$ mm; $p_{H_2O} = 24$ mm;

$$k = 1743 \left(\frac{719 \cdot 273}{760 \cdot 298}\right)^2 \frac{v_g^2}{t} = 1310 \frac{v_g^2}{t}.$$

t	Δv_g	Δp	mm³	Δv_g red	$\sqrt{t}$	$\Delta \sqrt{t}$	$\frac{\Delta v_g \text{ red.}}{\Delta \sqrt{t}}$	$\left(\frac{v_g \text{ red.}}{\Delta \sqrt{t}}\right)^2$	k
33,0	0,000	0,0	—	—	5,75	—	—	—	—
72,6	0,081	−1,5	−16	0,097	8,53	2,78	0,0349	0,001218	1,60
89,7	0,110	−1,5	−16	0,126	9,47	3,72	0,0339	0,001148	1,50
97,1	0,131	−1,0	−11	0,142	9,87	4,12	0,0345	0,001190	1,56
107,4	0,143	−1,3	−14	0,157	10,37	4,62	0,0340	0,001153	1,51
121,1	0,153	−2,5	−27	0,180	11,00	5,25	0,0343	0,001175	1,54

Der Mittelwert von k ist 1,54 ± 0,030 cm²/Tag.

Genau so wie die Versuche der vorigen Tabelle sind die übrigen Versuche, die in der folgenden Tabelle angegeben sind, durchgeführt und berechnet worden. Die Werte $k_{ber.}$ ergaben sich aus der Gleichung

$$k_t = 0{,}915(1 + 0{,}0297\, t).$$

Die Agarkonzentration betrug immer 2%.

Tabelle 19.

Temp. in °C	k				k_m	$k_{ber.}$
1,0	1,06 ± 0,040	0,94 ± 0,007	0,93 ± 0,138	—	0,98	0,94
10,0	1,07 ± 0,061	1,14 ± 0,033	—	—	1,16	1,19
17,5	1,40 ± 0,028	1,37 ± 0,039	1,42 ± 0,036	1,41 ± 0,007	1,40	1,39
25,0	1,54 ± 0,030	1,58 ± 0,018	—	—	1,56	1,59
30,0	1,65 ± 0,055	1,81 ± 0,144	—	—	1,73	—

5. Sauerstoff.

Der einer Bombe entnommene Sauerstoff wurde zur Reinigung von CO_2 mit KOH gewaschen und in einem Glasgasometer über

[1]) Ch. J. J. Fox, Farad. Trans. 5 (1909), 68.

ausgekochter gesättigter Kochsalzlösung aufbewahrt. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurde dieselbe Apparatur wie beim Wasserstoff und Stickstoff benutzt. Die Tabellen 20 bis 22 sind analog den Tabellen 17 bis 19 für Stickstoff angeordnet.

Tabelle 20.

Temp. in ° C	a [1])	$k\,t/v^2$
1,0	0,0476	170,5
10,0	0,0380	268,0
17,5	0,0325	366,8
25,0	0,0284	480

Tabelle 21.

O_2: 1% Agarlösung; Temp. 17,5°; $p = 745{,}5$ mm; $p_{H_2O} = 15$ mm.

$$k = 366{,}8 \left(\frac{730{,}5 \cdot 273}{760 \cdot 290{,}5}\right)^2 \frac{v_g^2}{t} = 300\,\frac{v_g^2}{t}.$$

t	Δv_g	Δp	mm³	Δv_g red.	$\sqrt{t}$	$\Delta\sqrt{t}$	$\left(\frac{\Delta v_g \text{ red.}}{\Delta\sqrt{t}}\right)$	$\left(\frac{\Delta v_g \text{ red.}}{\Delta\sqrt{t}}\right)^2$	k
35,6	0,000	0,0	—	—	5,97	—	—	—	—
47,8	0,072	−0,6	− 6	0,078	6,91	0,94	0,0829	0,00688	2,07
52,9	0,102	−0,6	− 6	0,108	7,28	1,31	0,0825	0,00680	2,04
57,0	0,126	−0,5	− 5	0,131	7,55	1,58	0,0829	0,00688	2,07
60,8	0,139	−1,1	−12	0,151	7,80	1,83	0,0825	0,00680	2,04
66,2	0,166	−1,3	−14	0,180	8,15	2,18	0,0826	0,00681	2,04

Der Mittelwert von k ist 2,05 ± 0,014 cm²/Tag.

Tabelle 22.

Temp. in °C	k			k_m
1,0	(2 %) 1,06 ± 0,008	(2 %) 1,05 ± 0,016	—	1,06
10,0	(2 %) 1,61 ± 0,012	(2 %) 1,49 ± 0,025	(2 %) 1,61 ± 0,008	1,57
17,5	(1 %) 2,05 ± 0,014	(3 %) 2,16 ± 0,008	(3 %) 2,14 ± 0,010	2,12
25,0	(2 %) 3,04 ± 0,020	(3 %) 3,07 ± 0,038	(2 %) 3,06 ± 0,008	3,06

Während die k-Werte von CO_2, C_2H_2, H_2 und N_2 geradlinig mit der Temperatur ansteigen, steigen die k-Werte für O_2 mit der Temperatur viel stärker an. Das liegt daran, daß der Sauerstoff von der Agarlösung viel stärker absorbiert wird als von der gleichen Wassermenge. In der folgenden Tabelle sind die bei 17,5° nach gewissen Zeiten von 50 cm³ Wasser und die von derselben Menge Wasser, in der sich 2 g stark aufgequollener Agar befand, absorbierten Sauerstoffmengen angegeben.

[1]) L. W. Winkler, Ber. 22 (1889), 1772.

Tabelle 23.

Zeit Stunden	cm^3 O_2 in 50 cm^3 Wasser	cm^3 O_2 in 50 cm^3 Wasser + 2 g Agar
39	2,52	—
40	2,50	3,82
41	2,52	—
47	2,51	—
72	—	7,06
80	—	7,30
103	—	8,77

Man sieht, daß das Wasser sich nach 40 Stunden mit Sauerstoff gesättigt hat, während in der Agarlösung die Absorption auch nach 100 Stunden noch nicht beendet ist und daß nach 100 Stunden die Agarlösung mehr als dreimal so viel Sauerstoff absorbiert hat als dasselbe Volumen Wasser. Die Bestimmung der absorbierten Sauerstoffmenge kann unter diesen Bedingungen nicht genau ausgeführt werden, weil über der Flüssigkeit sich noch eine große Gasmenge (etwa 265 cm^3) befand, deren Volumen von Druck- und Temperaturschwankungen stark beeinflußt wird. Doch liegt der Unterschied zwischen den vom Wasser und von der Agarlösung absorbierten Sauerstoffmengen weit außerhalb der Fehlergrenze. Der Sauerstoff muß sich also an den Agar anlagern; denn Kohlensäure konnte in einer mit Sauerstoff gesättigten Agarlösung auch nach 30 Tagen nicht nachgewiesen werden. Diese Anlagerung des Sauerstoffs an den Agar erhöht den Absorptionskoeffizienten und damit auch die scheinbare Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs mit wachsender Temperatur sehr erheblich.

Der Diffusionskoeffizient und die innere Reibung des Lösungsmittels.

Über die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Molekulargewicht des diffundierenden Stoffes, von der Temperatur und von der inneren Reibung des Lösungsmittels ergibt sich folgendes.

Die Regel, daß die Diffusionskoeffizienten umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht M sind, gilt nur für Stoffe analoger Zusammensetzung. L. W. Oeholm[1]) fand bei 20° für fünf Zuckerarten den Ausdruck $k\sqrt{M} = 7{,}038 \pm 0{,}076$ und für vier organische Säuren den Ausdruck $k\sqrt{M} = 7{,}02 + 0{,}31$. H. v. Euler[2]) fand bei 12° für neun ähnliche Stoffe den Ausdruck $k\sqrt{M} = 5{,}8 \pm 0{,}5$. Für die neu untersuchten Gase gilt für die

[1]) L. W. Oeholm, Z. phys. Chem. **50** (1905), 331, und **70** (1910), 378.
[2]) H. v. Euler, Wied. Ann. **63** (1897), 273.

Diffusionskoeffizienten bei 0° diese Beziehung nur sehr angenähert, wie aus der Tabelle 24 zu ersehen ist. Der Wasserstoff diffundiert viel langsamer, als er nach jener Beziehung diffundieren sollte.

Tabelle 24.

	Temp. 0°		Temp. 18°	
	k	$k\sqrt{M}$	k	Temperaturkoeffizient
CO_2 . .	0,83	5,50	1,26	0,0190
N_2 . .	0,915	4,84	1,40	0,0194
C_2H_2 .	0,95	4,85	1,52	0,0206
H_2 . .	1,69	2,40	3,10	0,0243

Der Temperaturkoeffizient $\left(\frac{k_{t_1} - k_t}{k_t(t_1 - t)}\right)$ des Diffusionskoeffizienten der Gase in Gase beträgt bei 0° nur ungefähr 0,008, während nach der Gaskinetik ein viel größerer Wert: $1/\sqrt{273} = 0{,}0605$ zu erwarten wäre.

Für die Diffusion in Lösungen ist anzunehmen, daß auch die innere Reibung η des Lösungsmittels den Diffusionskoeffizienten beeinflussen wird. In der Tat fand H. v. Euler für die Diffusionskoeffizienten von Cl_2, Br_2 und J_2, gelöst in Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff, Werte, die sich nahezu umgekehrt proportional der Viskosität des Lösungsmittels ändern, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle 25.

Lösungsmittel	$k\sqrt{M}$	Temp. in °C	η	$\eta \cdot k\sqrt{M}$
Wasser	10,1 ± 0,05	12	0,0126	0,127
Benzol	22,3 ± 0,25	12	0,00728	0,162
CS_2	40,0 ± 0,8	16	0,00387	0,155

Auch die Temperaturkoeffizienten der Diffusionskoeffizienten nach Oeholm von sieben Nichtelektrolyten (0,0262 ± 0,0028) und acht Elektrolyten (0,024 ± 002) sowie die analogen Temperaturkoeffizienten für Ammoniak nach Voigtländer[1]) (0,0250) und Hüfner[2]) (0,0223) stimmen mit dem Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung des Wassers (0,025) bei derselben Temperatur (18°) nahezu überein. Bei den Gasen sind dagegen die Temperaturkoeffizienten der Diffusionskoeffizienten nicht unerheblich kleiner

[1]) Voigtländer, l. c.
[2]) Hüfner, l. c.

(0,019 bis 0,02), und nur bei Wasserstoff nähert er sich dem Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung des Wassers.

Der Temperaturkoeffizient in Beziehung zur Molekülart I im Wasser.

Wenn das in einer Flüssigkeit gelöste Gas in keiner Beziehung chemisch auf die Flüssigkeit einwirkt, so muß die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunehmen, wenn die Löslichkeit l, der Quotient des osmotischen Drucks P durch den Gasdruck p, kleiner als 1 ist ($l = P/p < 1$) und abnehmen, wenn $l = P/p > 1$ ist. Wenn die Auflösungswärme gleich der Arbeit beim Übergang des Gases aus dem Gasraum in die Flüssigkeit ist, also das Gas und das Lösungsmittel chemisch nicht aufeinander einwirken, so muß die Beziehung

$$\frac{1}{\log l} \cdot \frac{d \log l}{d T} = -\frac{1}{T}$$

gelten. [1])

Die Löslichkeit der Gase in Wasser nimmt aber von 0^0 an mit wachsender Temperatur ab, auch wenn $l < 1$ ist, und erst bei Temperaturen zwischen 35^0 und 90^0 beginnt dann die Löslichkeit mit der Temperatur anzuwachsen. Es muß also eine chemische Wechselwirkung zwischen dem gelösten Gase und der Molekülart I des Wassers stattfinden, die in Wasser in erheblicher Konzentration nur bei Temperaturen unter 50^0 vorhanden ist. [2]) Wäre die Molekülart I im Wasser nicht vorhanden, so würde die Löslichkeit schon von 0^0 an mit der Temperatur zunehmen. Die Differenz der wirklichen Löslichkeit minus der aus dem Verlauf der Löslichkeitskurve bei höheren Temperaturen extrapolierten Löslichkeit, die Löslichkeitserhöhung, ist proportional der Konzentration der Molekülart I. Die Bindung der Gasmoleküle an die Molekülart I ist also die Ursache des Minimums auf den Löslichkeitsisobaren der Gase.

Daß die Löslichkeitserhöhung durch die Molekülart I proportional ihrer Konzentration ist, ist zu erwarten für Gase, deren Verbindungen mit der Molekülart I im Wasser nicht merklich dissoziiert sind. Obwohl diese Gashydrate sehr instabile Verbindungen sind, so sind sie doch bei niedrigen Temperaturen nur wenig dissoziiert, weil der Überschuß der Molekülart I über die Moleküle des Gases im Wasser ein sehr großer ist. In einer gesättigten Kohlensäure- und Acetylenlösung sind etwa zehnmal mehr Moleküle der

[1]) G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **158** (1926), 17.
[2]) G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **158** (1926), 1.

Molekülart I als Gasmoleküle vorhanden, in den gesättigten Lösungen von Stickstoff und Wasserstoff aber etwa 1000 mal mehr. Wenn die Dissoziationskonstante des Wasserstoffhydrates viel größer ist als die der anderen Gashydrate, so wäre zu erwarten:

1. Daß die Proportionalität zwischen der Löslichkeitserhöhung Δl und der Konzentration c der Molekülart I beim Wasserstoff nicht zutrifft.[1])

2. Daß das Minimum der Löslichkeit des Wasserstoffs bei einer tieferen Temperatur (36,5°) liegt als bei den anderen Gasen. (Das trifft in der Tat auch zu. Bei NO, C_2H_6, CH_4, O_2, CO und N_2 liegt es zwischen 65° und 90°[2]), und beim CO_2 und C_2H_2 ist dies ebenfalls zu erwarten.)

3. Wenn das Wasserstoffhydrat stark dissoziiert ist, müßte der Temperaturkoeffizient des Diffusionskoeffizienten zwischen 0° und 30° beim Wasserstoff erheblich größer sein als bei Gasen mit wenig dissoziierten Gashydraten. Daß das zutrifft, ist aus der Tabelle 24 zu ersehen.

4. Berechnet man für die Gase die Werte $k\sqrt{M}$ unter der Annahme, daß sich ein Molekül Gas mit einem Molekül der Molekülart I verbindet, also ein Molekül Gas mit 6 bzw. 9 Molekülen H_2O, so ersieht man aus der Tabelle 26, daß der Ausdruck $k\sqrt{M}$ für Wasserstoff fast doppelt so groß ist als für die anderen Gase. Auch das weist auf eine Dissoziation des Wasserstoffhydrates hin.

Die aufgezählten vier Erscheinungen weisen alle auf eine starke Dissoziation des Wasserstoffhydrates hin, ungeachtet des großen Überschusses der Molekülart I im Wasser.

Tabelle 26.

Temperatur 0°		Gas + $6H_2O$		Gas + $9H_2O$	
	k	$\sqrt{M}$	$k\sqrt{M}$	$\sqrt{M}$	$k\sqrt{M}$
CO_2	0,83	12,33	10,23	14,35	11,91
N_2	0,915	11,67	10,67	13,80	12,61
C_2H_2 . . .	0,95	11,59	11,00	13,71	13,03
H_2	1,69	10,50	17,75	12,81	21,7

Auch bei den Edelgasen Em, X, Kr, Ar, Ne, He nimmt die Löslichkeit mit wachsender Temperatur von 0° bis 50° ab und zwar wächst diese Abnahme mit wachsendem Molekulargewicht der Edelgase. Auch beim Neon und Helium ist eine geringe Abnahme der

[1]) G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **158** (1926), 23.

[2]) G. Tammann, Z. Elektrochem., **33** (1927), 425.

Löslichkeit festgestellt worden und zwar für Helium von H. P. Cady, H. M. Elsey und E. V. Berger[1]) und für Neon von S. Valentiner[2]) entgegen den Angaben von A. v. Antropoff.[3]) Hieraus folgt, daß auch in den Lösungen der Edelgase Gashydratmoleküle bestehen und daß ihre Konzentration bei gleichem Gasdruck mit wachsendem Molekulargewicht des Edelgases wächst. Daher wird auch bei den Edelgasen mit hohem Molekulargewicht X, Kr, Ar die Sättigungskonzentration der kristallisierten Gashydrate bei um so geringerem Druck erreicht, je höher das Molekulargewicht ist.

[1]) H. P. Cady, H. M. Elsey und E. V. Berger, Journ. Amer. Chem. Soc. 44 (1922), 1456.

[2]) S. Valentiner, Z. Physik 42 (1927), 253.

[3]) A. v. Antropoff, Z. Elektrochem. 25 (1919), 269.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1929.

Aluminium und seine Mischkristallbildung mit Si.

Von L. Anastasiadis.

Mit 7 Figuren im Text.

In der Zeitschrift für Physikalische Chemie[1]) ist über den Nachweis einer nicht existierenden Allotropie des reinen Al durch drei verschiedene Methoden kurz berichtet. Neuerdings führten eingehende dilatometrische Messungen von Haas[2]) zu demselben Ergebnis. Sorgfältige Untersuchungen von A. Schulze[3]) an dem allerreinsten Al von 99,94 v. H., das Prof. Guertler ihm freundlichst zur Verfügung stellte (dasselbe bezog ich von der Aluminium Company of Amerika), ließen trotz seiner entgegengesetzten Ansicht (Existenz einer Allotropie des Al) zu einer Bestätigung der Nichtexistenz eines Umwandlungspunktes gelangen. Die bisher angenommene Modifikationsänderung des Al ist auf die Verunreinigungen zurückzuführen. Diese Frage von so grundlegender Bedeutung ist nun endgültig geklärt.

Da das Si stets in kleinen Mengen das Al begleitet, war hier die Aufgabe, wieweit das Si mit dem Al feste Lösungen bildet. Im Zusammenhang damit hat die technisch wichtige Frage nach dem Einfluß der Mischkristallbildung auf die Leitfähigkeit des reinen Handelsaluminiums nicht nur theoretisches, sondern auch praktisches Interesse.

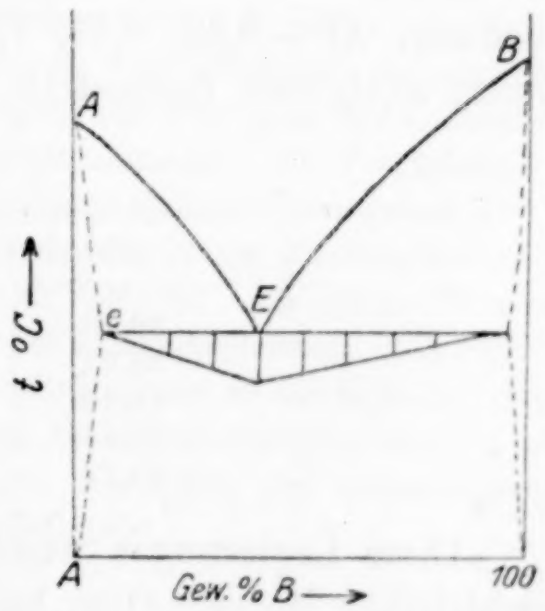


Fig. 1.

Vom Standpunkte der Gleichgewichtslehre von Gibs hat Roozeboom[4]) die Erscheinungen, welche in lückenlosen Reihen von Mischkristallen, beschränkter Mischkristallbildung und Auftreten von Verbindungen sich ergeben, durch drei verschiedene Diagrammtypen klassifiziert.

[1]) Guertler-Anastasiadis, Z. phys. Chem. **132**, Heft 1—2.
[2]) Haas, Z. f. Metallkunde, Heft 10, 1927.
[3]) A. Schulze, Z. f. Metallkunde, Nr. 7, 1928.
[4]) Roozeboom, Z. f. Chemie, **30** (1899), 413.

Al und Si bilden beschränkte Mischkristalle und gehören zu dem Diagrammtypus (Nr. 5 Fig. 1).

Der Hauptzweck war hier das Verfolgen des Gleichgewichtes zwischen kristallisierten und flüssigen Phasen und die Gleichgewichte zwischen zwei Kristallarten verschiedener Zusammensetzung. Für die Kristalle der einen Art wird das erste Gleichgewicht durch die Soliduskurve, das zweite durch die Segregatkurve gekennzeichnet. Beim Verlängern müssen sich diese beiden Kurven in einem Punkt schneiden, und zwar im Endpunkt der Eutektikale (*e*).

Die Ursache der Entmischung ist die Abnahme der Löslichkeit zweier Stoffe bei fallender Temperatur. Die Struktur eines solchen Systems kann mikroskopisch ermittelt werden, indem man die entsprechenden Schliffe der Legierung bei verschiedenen Temperaturen erhitzt und sofort abschreckt. Durch Anwendung dieser und anderer Methoden bestimmten viele Forscher[1–7]) die Grenzlöslichkeit des Si in Al; die Angaben derselben schwanken von 0—1,6 % Si.

Im Hinblick auf die verschiedenen Angaben dieser Forscher betreffs der Grenzlöslichkeit des Si in Al benutzte ich die Gelegenheit, durch Heranziehen der thermischen Analyse mit dem Saladin-Apparat (Doppelspiegelgalvanometer Fig. 2) die Bestimmung der Ausscheidungstemperatur verschiedener Legierungen durchzuführen. Zu diesem Zwecke kamen folgende Legierungen zur thermischen Untersuchung: Al + 0,53, 0,79, 1,01, 1 27, 1,6 % Si. Der Gehalt an Si wurde analytisch festgestellt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

Al	Si in %	Fe
99,29	0,53	0,18
98,98	0,79	0,225
98,74	1,015	0,24
98,48	1,269	0,25
98,13	1,601	0,26

Diese Legierungen wurden 50 bzw. 70 Stunden lang in einem elektrischen Heraeus-Ofen bei 570° C erwärmt. Nach dem Ausglühen

[1] Roberts, Journ. Chem. Ind. 1914, S. 1383.
[2]) Chzochralski, Z. angew. Chemie **26** (1913), 494.
[3]) Hanson, Gayler, Journ. Institut of Metalls **26** (1921), 323—324.
[4]) Le Guillet, Compt. rend. **178** (1924), 208183.
[5]) Otani, Journ. Institut of Metalls 1926, Nr. 2, S. 245.
[6]) Müller-Köster, Z. f. Metallkunde (1927), S. 52—57.
[7]) Philips-Gwyer, Met. Int. London 1927, S. 218—219.

wurden sie sofort in Wasser von 5° abgeschreckt. Die schroffe Abkühlung hat die Wiederausscheidung des Si nach Einstellung des Gleichgewichts verhindert, und so hat man bei gewöhnlicher Temperatur einen metastabilen Zustand erhalten. Auf diese Weise wurden an den unterkühlten Materialien die Eigenschaften und die Struktur

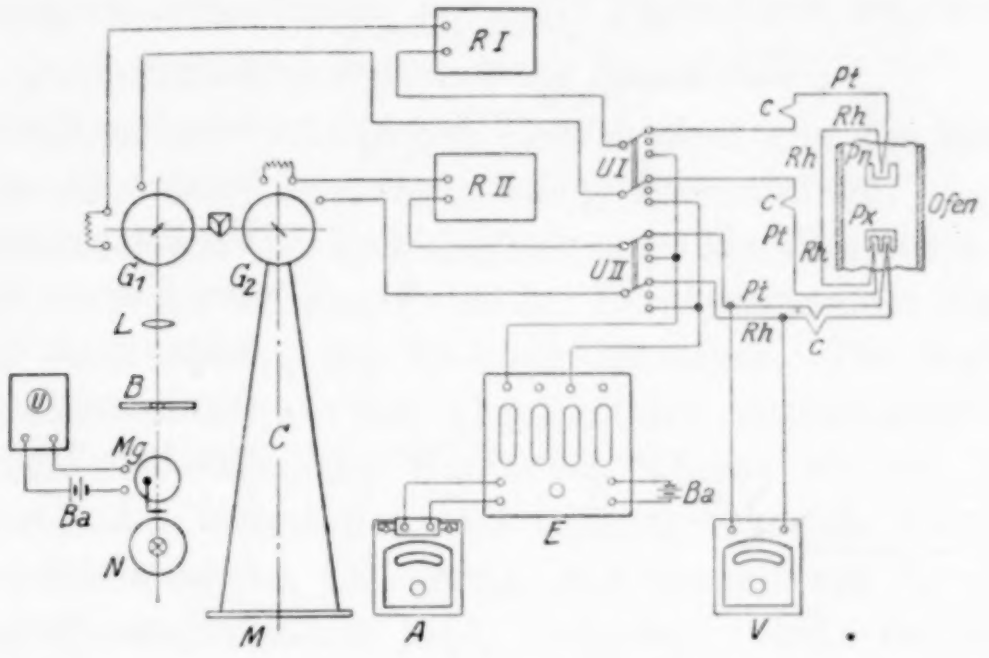


Fig. 2.

A Milliamperemeter mit Nebenschluß. *B* Blende. *Ba* 4-Volt-Akkumulator. *C* Kamera. *c* Kalte Lötstellen. *E* Eicheinrichtung. G_1 Vertikal schreibendes Galvanometer zur Aufzeichnung der Temperaturdifferenz. G_2 Horizontal schreibendes Galvanometer zur Aufzeichnung der Temperatur. *L* Linse zur Scharfeinstellung des Lichtpunktes. *M* Mattscheibe, an deren Stelle bei der Aufnahme die Kassette eingesetzt wird. *Mg* Elektromagnet zur Bewegung der Gelbscheibe für Zeitregistrierung. *N* Lichtquelle f. d. Galvanometer. *Px* Vergleichsprobe aus Material ohne Umwandlungspunkt. *Pt* Platinschenkel der Thermoelemente. *Pn* Zu untersuchende Probe. *RI*, *RII* Vorschaltwiderstände, um die Empfindlichkeit der Galvanometer nötigenfalls verändern zu können. *Rh* Platin-Rhodium-Schenkel der Thermoelemente. *U* Uhrwerk zur Zeitregistrierung. *UI*, *UII* Umschalter, um die Galvanometer nacheinander zur Eichung an die Eicheinrichtung legen zu können, wobei das nicht benutzte Galvanometer abgeschaltet sein muß (Leerkontakt). *V* Temperaturzeiger zur Kontrolle der Ofentemperatur während der Aufnahme.

bei Zimmertemperatur studiert. Das Differentialgalvanometer wurde bei diesen Versuchen auf die höchste Empfindlichkeit von $\pm 2^0$ geeicht. Jeder $\pm 1^0$ entsprach 20 mm im Diagramm. Das Arbeiten mit langsam ansteigender, als auch langsam fallender Temperatur war erforderlich, da sonst die Verzögerungen der Kurven bei den eingetretenen Wechselwirkungen im Material nicht erkennbar sein würden. Die Erhitzung und Abkühlung dieser Legierungen dauerte etwa 6 Stunden.

Die Kurven (Fig. 3, 1, 2, 3, 4, 5).

Die aufgenommenen Kurven charakterisieren sich alle durch zwei Knicke auf der Abkühlungskurve. Die bemerkenswerten Eigentümlichkeiten dieser Kurven sind die plötzlichen Wendungen der Kurve beim Erreichen der Soliduskurve und die zweimal gespitzte Anomalie, die sich nicht erklären ließ bei der Entmischung, welche mit dem Buchstaben α bezeichnet ist (Fig. 3). Die Buchstaben (*t. r.*) an den Kurven deuten den Augenblick der Stromregulierung des elektrischen Heizofens an. Bei all diesen Legierungen ist die auffallend geringe Entmischungswärme, welche aus der minimalen Verzögerung der Kurve zu ersehen ist, zu beobachten. Die Kurve 1, Fig. 3 der Legierung mit 0,53 % Si ließ trotz wiederholten Untersuchungen und vorsichtigem Abkühlen keinen deut-

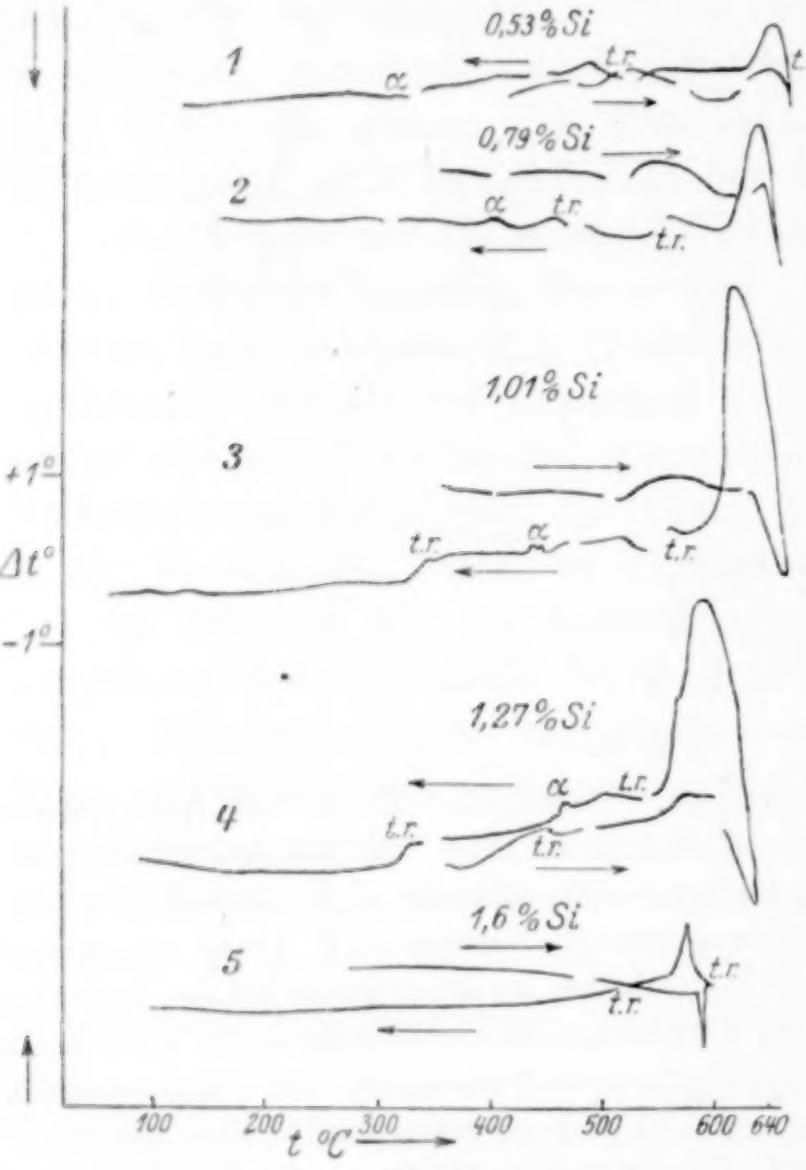


Fig. 3.

licheren Effekt erzielen. Die Legierung mit 1,6 % Si wurde etwa 70 Stunden lang bei 570° ausgeglüht. Sie zeigte eine korrespondierende Verzögerung nur bei der eutektischen Temperatur. Die gewonnenen Resultate lehren uns, daß die Löslichkeitsgrenze des Si in Al weniger als 1,6 % bei der eutektischen

Tabelle 2.

Si-Gehalt in %	Solidustemp.	Ausscheidungstemperatur
Al + 0,31	646°	—
0,53	637	292°
0,79	623	390
1,01	618	433
1,27	600	480
1,6	585	—

Temperatur sein soll; die exakte Bestimmung derselben wurde durch elektrische Messungen unternommen. Die Tabelle 2 enthält die Solidus- und Ausscheidungstemperatur der oben untersuchten Legierungen. Der in Al und Al-Si-Legierungen vorhandene Fe-Gehalt spielt keine Rolle, da er mit Al keine Mischkristalle bildet.

Zum Schluß wurden auf Grund der elektrischen Gesetzmäßigkeiten die oben ausgeführten Resultate kontrolliert und bestätigt.

Elektrischer Widerstand und Mischkristalle[1]).

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit gibt die Möglichkeit, die Konstitution der Legierungen näher kennenlernen.

Das Erniedrigen der Leitfähigkeit eines Metalles durch das Auflösen eines anderen ist eine Folge der Herabsetzung der Elektronenzahl oder Vergrößerung der Reibung derselben. Die Reibung der Leitungselektronen wird bei gleichzeitiger Anwesenheit gelöster Moleküle erhöht. Ähnliche Wirkungen können wir aus der kinetischen Gastheorie entnehmen. Es ist eine bekannte Tatsache, daß die innere Reibung von CO_2 durch Anwesenheit von H, welche als bewegliche Molekel bekannt sind, vergrößert wird. So ist es verständlich, daß Widerstandserhöhungen auftreten, allgemein, wenn man Metalle mischt, und ganz besonders in verstärktem Maße dann, wenn es sich um atomare Mischung (Mischkristalle) handelt.

Dadurch kann man natürlich die Grenze der Aufnahmefähigkeit der einen Komponente für die andere festlegen.

Der zweite Teil also der elektrischen Messungen bezweckte die Feststellung des Endgliedes der Mischkristallreihe des Al und Si bei der eutektischen Temperatur, als auch die Feststellung der Solidus- und Entmischungskurve derselben. Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes bei Zimmertemperatur an Legierungen mit wachsendem Si-Gehalt hat Otani angewendet. Er arbeitete mit sehr dicken Drähten von 5 mm Durchm. und 90 mm Länge. Diese Drähte wurden 15 Stunden lang der Temperatur von 550° ausgesetzt und sofort abgeschreckt. Zur Erzielung genauer Resultate wählte ich Drähte von 1 mm Durchm. und 25 cm Länge. In Spiralform von 3 cm Länge wurden sie in die Mitte eines Heraeus-Ofens geführt und 40 Stunden bei 575° erwärmt. Das Temperaturgefälle des Ofens von 2—3° C wurde innerhalb 3 cm außerhalb der Mitte durch Verschieben der Lötstelle des Thermoelementes bestimmt. Zur Untersuchung gelangte Al von 99,94 und Al mit 0,53, 0,79, 1,01, 1,27 $^1/_2$,

[1]) Guertler, Die resistometrische Methode, Z. Elektrochem. 18 (1912), 601.

1,6 und 2% Si. Nach dem Ausglühen wurden die Spiralen sofort in Wasser von 5° abgeschreckt. An diesen instabilen Materialien wurde der Widerstand mit der THOMSON'schen Brücke (Fig. 4) bei

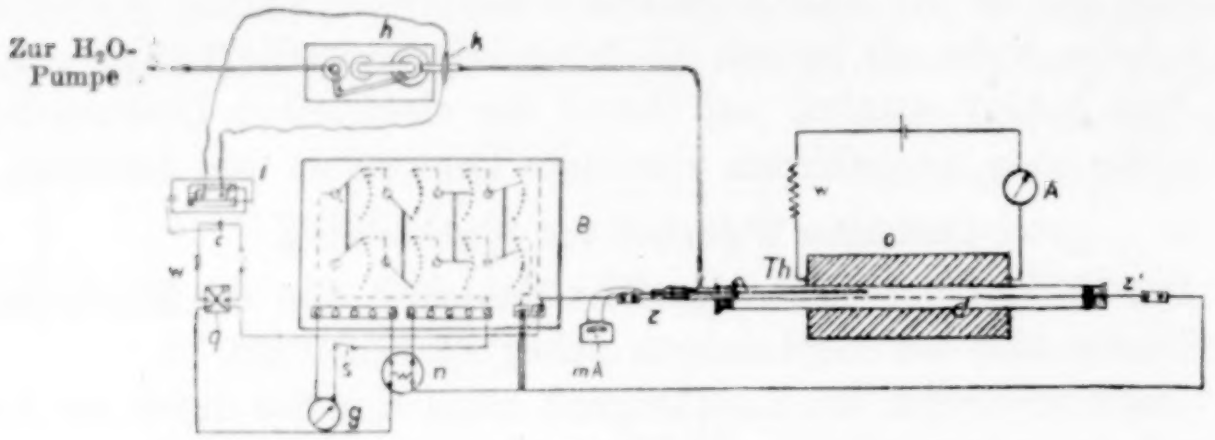


Fig. 4.

A Amperemeter. *B* Brücke. *c* 2-Volt-Batterie. *d* Versuchsdraht. *g* Galvanometer. *h* Hg-Pumpe. *i* Induktionsapparat. *k* Geissler-Röhre zur Kontrolle des Vakuums. *mA* Milliamperemeter. *n* Normalwiderstand. *q* Stromwender. *o* Ofen. *s* Unterbrecher. *w* Widerstände. *Th* Thermoelement. *z* kupferne Zuleitungen.

Zimmertemperatur von 20° gemessen. Die Versuche sind an anderen Drähten derselben Legierungen wiederholt. Die erhaltenen Resultate stimmten überein und sind in Gestalt einer Kurve verbildlicht (Fig. 5). Die Abszisse dieser Figur gibt den Si-Gehalt in Prozenten, die Ordinate die dazugehörigen Widerstandswerte an. Bis zur Erreichung des Sättigungsgehaltes der Mischkristalle in Al-Si-Legierungen wächst nach der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse der elektrische Widerstand.

Der weitere Zusatz von Si übt auf den Widerstand des Si-haltigen Aluminiums keinen Einfluß mehr aus, denn von diesem Moment ab entspricht der gemessene Widerstand dem Logarithmus des Widerstandes jeder einzelnen Komponente. Die Legierungen mit 1,6 und 2% haben ungefähr denselben Widerstand. Durch Extrapolieren bestimmte ich das Maximum des Widerstandes, mithin die Grenze der Aufnahme des Si zu 1,48%.

Es wurde bei diesen Versuchen noch eine wichtige Tatsache beobachtet, welche nochmal die Nichtexistenz einer Umwandlung des Al bestätigte. Das Al nämlich von 99,94 v. H. hat seinen elektrischen Widerstand vor und nach dem Abschrecken überhaupt nicht geändert. Wäre aber eine Umwandlung vor sich gegangen, oder hätten irgendwelche Wechselwirkungen im Gefüge derselben stattgefunden, so konnte man erwarten, daß sich eine Veränderung des elektrischen Widerstandes bemerkbar machen würde.

Holborn[1]) führte Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit von reinen Metallen aus. Für Al von 99,9 v. H. fand er den Wert $36{,}4 \cdot 10^{-4}$. Da mir noch reineres Aluminium von 99,94 v. H. zur Verfügung stand, bestimmte ich die elektrische Leitfähigkeit, welche den Wert von $36{,}8 \cdot 10^{-4}$ ergab. Die Werte dieses Al und des Al mit 99,58 sind vergleichsweise aus der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3.

Al	Holborn Leitf. $\cdot x\ 10^{-4}$	Anastasiadis
99,94	—	36,8
99,9	36,4	—
99,6	33,5	—
99,58	—	33,4

Wie die Saladin-Messungen zur Bestimmung der Solidus- und Entmischungskurve der Mikrostruktur des Al-Si nützlich waren, so konnten auch hier die elektrischen Messungen an abgeschreckten Drähten übereinstimmende Resultate vorweisen. Diese Ausführung der Versuche erstreckte sich auch auf die Messung des elektrischen

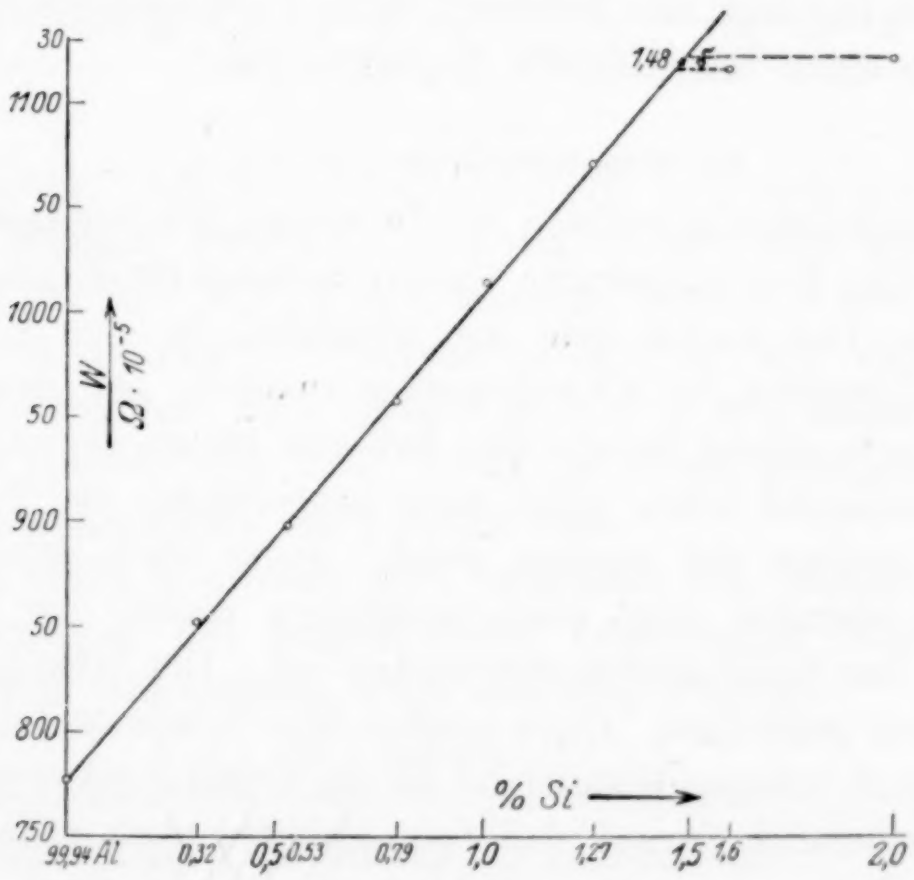


Fig. 5.

Widerstandes dieser Legierungen bei höheren Temperaturen im Vakuum. Die Drähte der Legierungen von 0,53% bis 1,6 von 20 cm Länge und etwa 1 mm Dicke wurden 40 Stunden lang bei

[1]) Holborn, Ann. d. Phys. **59** (1919), 155; Z. f. Physik 8 (1922), 58.

575° erwärmt und sofort in Wasser von 5° abgeschreckt. Jeder Draht ist dann vorsichtig an den kupfernen Zuleitungen der Thomson-schen Brücke angelötet (der Draht soll nicht angewärmt werden). Das Löten der dünnen Drähte von 1 mm Durchm. bereitete einige Schwierigkeiten, da der Schmelzpunkt des Lotes nahe demjenigen des Drahtes lag. — Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, verfährt man wie nachfolgend angegeben. Die Bohrung wird mit Fluß- und Lotmittel versehen und so lange mit dem Gebläse erhitzt, bis alles zusammenfließt. Der Stab von der bestimmten Länge (hier etwa 20 cm), welcher an jedem seiner Enden mit einem Haken versehen war, wurde in diese Flußmasse hineingebracht. Gleichzeitig hört man mit dem Erhitzen auf, wobei das Lot sofort erstarrt. Darauf folgt eine gründliche Reinigung der Lötstelle vom Flußmittel. Der Widerstand wurde in kleinen Abständen mit fortschreitender Temperatur gemessen. Die Abkühlung geschah mit großer Vorsicht, um die Widerstandsänderung bei der Entmischung nicht zu übersehen. Unter solchen Umständen nahm jeder Versuch 7—8 Stunden in Anspruch. Die graphische Darstellung der gemessenen Widerstände beim Erhitzen und Abkühlen nach der Korrektion der Temperatur ergab einen interessanten Kurvenverlauf.

Die Widerstandskurven (vgl. Fig. 6).

Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse läßt folgendes erkennen: Die Erhitzungskurve verläuft anfangs einigermaßen linear, bei höherer Temperatur geht sie allmählich in eine Kurve über, die ihre Konvexität der Abszissenachse zukehrt. Der derartige Verlauf der Kurve deutet darauf hin, daß von einem gewissen Moment ab der Widerstand schon nicht mehr proportional der Temperaturzunahme, sondern viel rascher steigt. Jedes Ende der Kurve bei höherer Temperatur zeigt einen deutlichen Knick, der durch das Erreichen der Soliduskurve entstanden ist. Die Abkühlungskurve ist gestrichelt gezeichnet. Diese zeigt in dem Temperaturintervall von 300° bis 600° höheren Widerstand als die Erhitzungskurve. Das beruht wahrscheinlich darauf, daß beim Erhitzen noch geringe Mengen Silicium in Lösung gegangen sind.

Außerdem tritt bei der Abkühlungskurve noch eine Diskontinuität auf, die die Entmischung der entsprechenden Legierung markiert. Von da ab besitzt die Legierung natürlich geringeren Widerstand und ändert ihre Richtung entsprechend, so daß sie parallel und unterhalb des anfänglichen Temperaturwiderstandes verläuft. Bei

Zimmertemperatur erreicht sie einen niedrigeren Widerstand. Dieser Widerstand gehört dem Gleichgewicht zwischen den Mischkristallen, Al-Si und Si, welches innerhalb der Abkühlungszeit erreicht ist.

Es war noch die Frage zu beantworten, wieviel Si bei gewöhnlicher Temperatur von Al unter Mischkristallbildung aufgenommen wird. Die Messungen wurden derart durchgeführt, daß dieselben

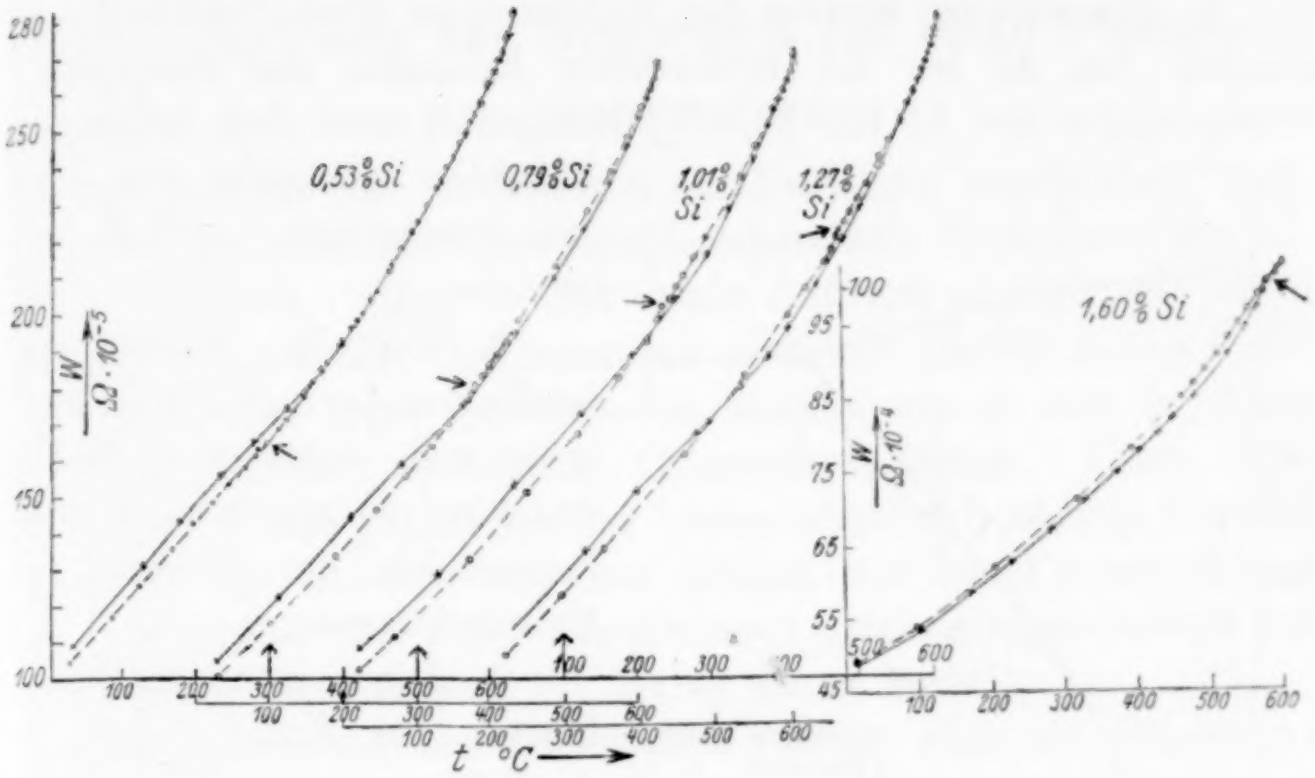


Fig. 6.

Al-Sorten von 99,58 v. H. mit 0,18% Si und 99,2 mit 0,31% Si einmalig langsam abgekühlt und das andere Mal von 600° abgeschreckt wurden und so zur Messung kamen. Der Unterschied der Widerstände zwischen langsam gekühltem und abgeschreckten Material betrug bei einem Si-Gehalt von 0,18% einen Wert, der kleiner als 0,00003 Ohm war, jedoch bei einem Si-Gehalt von 31% einen Unterschiedswert von 0,00034 Ohm.

Die Tabelle 4 enthält und vergleicht die Temperaturen, wo die Entmischung der angewendeten Legierungen eingetreten ist, welche durch verschiedene Wege ermittelt wurden.

Tabelle 4.

Al + Si	Solidustemp. Saladin-Apparat	Solidustemp. Thomson'sche Brücke	Entmischungstemp. Saladin-Apparat	Entmischungstemp. Thomson'sche Brücke
0,53	637°	635°	282°	290
0,79	623	628	390	380
1,01	618	610	430	435
1,27	600	595	480	490
1,6	585	580	—	—

Zusammenfassung der Resultate.

Aus den vorstehenden Untersuchungen lassen sich zusammengefaßt folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Lage des Punktes δ (Fig. 5) des Endgliedes der Mischkristallreihe bei der eutektischen Temperatur ließ sich mit großer Genauigkeit zu 1,48% Si bestimmen.

2. Ein weiterer Beweis der Nichtexistenz eines Umwandlungspunktes von Al ist die beobachtete Konstanz des elektrischen Widerstandes des Al von 99,94% Reingehalt nach dem langsamen Abkühlen einerseits und nach dem Abschrecken von 630° anderseits.

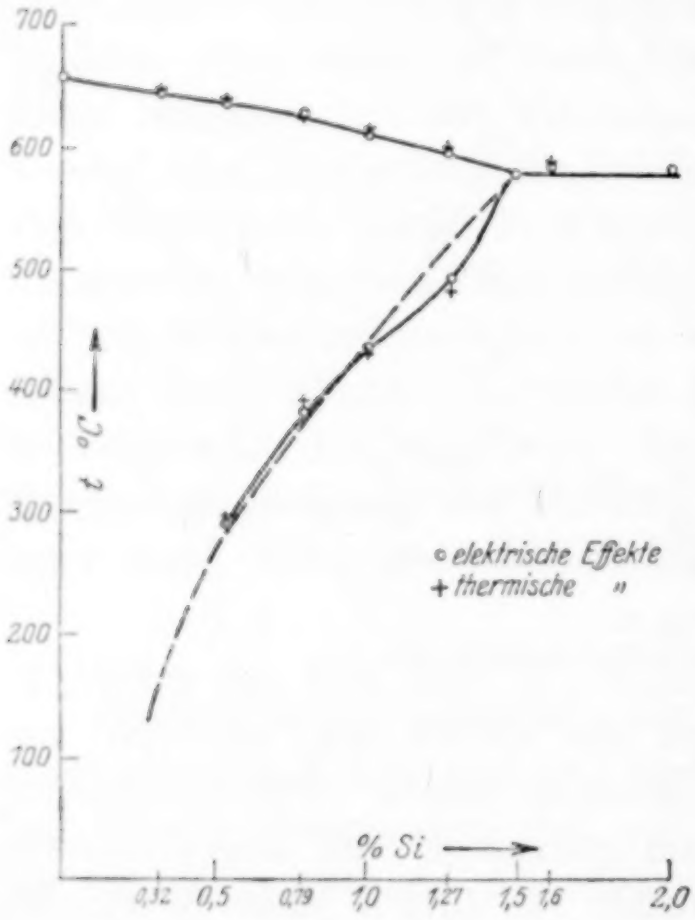


Fig. 7.

3. Doppelte Effekte auf den Kurven der thermischen Analysen und elektrischen Widerstandskurven zeigen die Temperaturpunkte der Solidus- und Entmischungskurve an.

4. Die Versuchsergebnisse führten zur Konstruktion des Al-Si-Diagrammes (Fig. 7).

5. Auf Grund der Feststellung, daß das Al mit 0,31% Si eine Widerstandszunahme nach dem Abschrecken zeigt, während solches mit 0,18% Si eine sehr geringe Zunahme feststellen ließ, folgt, daß das Al bei gewöhnlicher Temperatur zwischen diesen Konzentrationen Mischkristalle bildet.

6. Die elektrische Leitfähigkeit des bis jetzt noch nicht untersuchten Al von 99,94 v. H. beträgt $36{,}8 \cdot 10^{-4}$.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Guertler für die Anregung und Ratschläge zu dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Charlottenburg, *Metallhüttenmännisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1928.

Über die Gewinnung von Unterphosphorsäure durch Einwirkung von Hypochlorit auf roten Phosphor.

Von Johannes Probst.

Vor kurzem hat M. Speter[1]) ein Verfahren beschrieben, nach dem es möglich ist, die Unterphosphorsäure bzw. ihr saures Natriumsalz — $NaHPO_3 \cdot 3H_2O$ — mit wenig Aufwand an Zeit und völlig gefahrlos herzustellen. Er behandelt zu diesem Zwecke roten Phosphor mit einem stark oxydierenden Agens, wie es sich in einem 10%igen Extrakt käuflichen Chlorkalkes bietet. Diese Darstellungsweise hat gegenüber den bisher üblichen[2]) manche Vorteile, bei denen das Arbeiten mit dem giftigen und leicht entzündlichen gelben Phosphor eine Fülle komplizierter Erscheinungen zeitigt, auf Grund deren die Ausbeute oft gering genug ausfällt.

Die Anwendung des Chlorkalkes bedingt aber ein Eindringen von Kalksalzen in die Lösung, was sich namentlich bei der Gewinnung eines reinen Produktes sehr nachteilig auswirkt. Es erschien daher die Herstellung mit einer Alkali–Hypochloritlösung als Oxydationsmittel geeigneter, weil man so mit geringerer Mühe das gewünschte Salz von den übrigen Oxydationsprodukten zu isolieren vermag. Andrerseits kann man mit einer solchen die Konzentration des wirksamen Stoffes besser dem Bedarf anpassen; als solcher kann sowohl das Hypochloritanion als auch die freie unterchlorige Säure dienen. Durch die Reaktion wird diese stets erzeugt, denn der Vorgang verläuft schematisch nach der Gleichung:

$$2NaOCl + P + H_2O \longrightarrow 2NaCl + H_2PO_3.$$

Durch die Ansäuerung werden auch Verluste an Hypochloritsauerstoff

---

[1]) M. Speter, Recueil des Travaux Chimiques Des Pays-Bas **46**, Nor. 9/10, 15. Okt. 1927.

[2]) Th. Salzer, Ann. **187** (1877), 322; A. Joly, Compt. rend. **101** (1885), 1058—61 u. 1148—51; A. Joly, l. c. **102**, 110—112; A. Joly, Ber. **19** (1886), Referate, S. 9 u. 94; A. Rosenheim u. J. Pinsker, Ber. **43**, 2003—14; A. Rosenheim u. J. Pinsker, Zbl. **1910**, II, 437—439; F. Tauchert, Z. anorg Chem. **79** (1913), 350—354. Andere Verfahren vgl. Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie (1908), Bd. I, Abt. 3, S. 120—124.

infolge von Chloratbildung veranlaßt, die durch Gegenwart von Alkali hintan gehalten werden können. Das kann aber nur in Frage kommen, wenn auch in alkalischer Lösung das Hypochlorit den Phosphor in der gewünschten Richtung zu oxydieren vermag. Deshalb war nicht nur die zweckmäßigste Hypochloritkonzentration, sondern auch das günstigste Verhältnis zwischen ihr und dem Alkaligehalt der Lösung aufzusuchen.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden mit Natriumhypochloritlösungen eine Reihe von Versuchen ausgeführt; dabei wurde so verfahren, daß die abgewogene Menge des roten Phosphors langsam in die durch ein Rührwerk bewegte Hypochloritlösung eingetragen wurde. Die Ergebnisse einiger dieser Versuche sind im folgenden zusammengestellt.

Vers.-Nr.	NaOCl-Lösg. angew. cm^3	Alkali $\frac{Mol}{10}$ p. L.	Hypochlorit-O $\frac{Mol}{10}$	P zuges. Menge g	P Rückst. g	P verbraucht g	$NaHPO_3 \cdot 3H^2O$ umkrist. g	% bezogen auf angew. P
Ia	500	1,7	16,5	6,53	0,69	5,84	—	—
Ib	500	1,7	16,5	8,85	1,20	7,65	—	—
IIa	500	2,1	15,2	9,00	2,91	6,09	8,4	27,3
IIb	500	2,1	15,2	8,00	1,53	6,47	8,2	25,0
III	500	1,1	16,6	6,68	0,95	5,73	5,2	18,0
IV	500	4,8	14,9	8,90	1,52	7,38	4,7	12,6

Versuch Ia und Ib dienten dazu, die zweckmäßigste Temperatur ausfindig zu machen. Ia wurde mit 14°C begonnen, die Reaktion bewirkte eine Steigerung der Temperatur um 60°, bei Ib war die Ausgangstemperatur bei Eiskühlung 4°C, die Temperatur stieg um 30°. Bei Versuchen, die unter 0° ausgeführt wurden, fand gewöhnlich keine Einwirkung statt, so wurde beispielsweise bei — 5° 8,9 g roter Phosphor allmählich in eine Hypochloritlösung eingetragen, bei steter Kühlung von außen stieg die Temperatur auf — 2°. Nach dem Entfernen der Kältemischung stieg sie weiter bis auf + 21°, ohne daß bisher auch nur eine einzige Spur des eingetragenen Phosphors reagiert hätte. Jetzt aber stieg das Thermometer unter sehr heftigem Aufschäumen der Lösung blitzartig bis auf 92° und mit großer Heftigkeit wirkten die Reaktionskomponenten aufeinander ein. Diese Art der Einwirkung führt natürlich zu schlechten Ausbeuten, weil der Verlauf der Reaktion, der unter dem Einfluß der starken Säurekonzentration steht, bei der obwaltenden Temperatur nicht mehr richtunggebend beeinflußt werden kann. Danach wurde

bei den folgenden Versuchen so gearbeitet, daß die Reaktion unter Kühlung mit Leitungswasser, dem man je nach Bedarf mehr oder weniger große Mengen Eis zufügte, ausgeführt wurde. Die Temperaturverhältnisse waren dann im allgemeinen ähnliche wie bei Versuch Ib.

Die Versuche IIa und IIb zeigen die günstigste Lösungszusammensetzung. Mit ihr wurden unter den übrigen, oben angegebenen Bedingungen eine ganze Reihe von weiteren Versuchen angestellt mit etwa ähnlichem Ergebnis.

Versuche III und IV zeigen, daß man bei der gegebenen Hypochloritkonzentration mit der Konzentration des freien Alkalis weder zu tief noch zu hoch gehen darf, um günstige Ausbeuten an Unterphosphorsäure zu erzielen. Im ersteren Falle ist die Reaktion wohl von vornherein von zu starker Chloratbildung begleitet, im letzteren tritt sie anfangs nur sehr träge ein und ist deshalb schwer zu leiten. In jedem Falle ist die Ausbeute durch Nebenreaktionen beeinträchtigt. Auch Versuche, durch Zutropfenlassen von Alkali eine anfangs nur schwach alkalische Lösung dem Neutralitätspunkte nahe zu halten, um dadurch die Chloratbildung zu unterbinden und das Hypochlorit besser auszunutzen, führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Es ist jedenfalls freie unterchlorige Säure notwendig, um den Vorgang möglichst gut durchzuführen.

Während des Eintragens des Phosphors in die an Acidität dauernd zunehmende Lösung beobachtet man, daß flüchtige, eigentümlich stechend, ganz anders als HOCl, riechende Stoffe entweichen; diese veranlassen, daß kleine Teile des weiter einzutragenden roten Phosphors sich über der Flüssigkeit entzünden. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um flüchtige Oxyde des Phosphors, wie sie bereits A. Joly beim Erhitzen des Hydrates der Unterphosphorsäure auf 120° erhalten hat. Bei einer Ausgangslösung von 0,14 Mol Alkalität und 1,66 Mol Hypochlorit p. L. betrug die Acidität beim Eintritt der Erscheinung 0,25 Mol, diejenige des Endpunktes der Wirksamkeit der Reaktionslösung gegenüber dem roten Phosphor 0,38 Mol. Diese Verbrennung bedingt jedenfalls nur eine unwesentliche Ausbeuteverminderung, wenn man die Ausbeute auf Hypochlorit berechnet.

Nachdem bei den Versuchen aller Phosphor eingetragen war, und die Menge des von ihm übrig gebliebenen Restes sich nicht mehr sichtbar verminderte, wurde dieser Rest abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft, wobei schon hier wunderschöne, tafelartige Kristalle des monoklinen Systems auskristallisierten.

Das Eindampfen wurde ungeachtet dessen weiter fortgesetzt, bis nur noch wenig Mutterlauge übrig war, von der alsbald abfiltriert wurde. Dank seiner geringen Wasserlöslichkeit läßt sich das Salz $NaHPO_3 \cdot 3H_2O$ vom mit ausgeschiedenen Kochsalz und den übrigen Oxydationsprodukten sehr leicht trennen. Zur Ausbeutebestimmung genügte im allgemeinen einmaliges Umkristallisieren.

Die Ausbeute an reinem unterphosphorsauren Natrium läßt, wie die Versuche zeigen, zu wünschen, da sie auch im günstigen Falle nicht über 25% des nach dem angewandten Phosphor zu erwartenden sich steigern ließ.

Der Grund hierfür liegt einerseits darin, daß der Phosphor auch zu anderen Säuren, vor allem zu phosphoriger Säure, die durch ihr Silbersalz nachgewiesen werden konnte, von der Hypochloritlösung oxydiert wird, und andrereits darin, daß der rote Phosphor des Handels oft nicht von einheitlicher Reaktionsfähigkeit ist und wenig reaktionsfähige Teile von ihm auch bei lange fortgesetzter Berührung mit der Hypochloritlösung nicht mehr reagieren. Ihre Menge ist je nach der Herstellungsart des angewandten Phosphors stark wechselnd. Manche Handelssorten hinterlassen kaum einen unverbrauchten Rest, bei anderen wieder fällt eine große Menge eines kompakten dunkelvioletten bis schwarzen Materials an, das schließlich erneut mit frischer Hypochloritlauge behandelt einen dichten Körper von rein schwarzer Farbe hinterläßt. Auf diese Weise dürfte ein geeignetes Mittel an die Hand gegeben sein, aus gewissen Handelssorten den sogenannten schwarzen Phosphor mit Leichtigkeit abzuscheiden. Dieses Produkt erweist sich als weit widerstandsfähiger als die rote, amorphe Modifikation; daß es sich gleichwohl frischer Hypochloritlösung gegenüber nicht völlig indifferent verhält, wurde durch erneute Einwirkung erwiesen.

Der Phosphorgehalt eines mehrfach umkristallisierten Produktes, das Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Kälte sehr langsam, in der Hitze rasch reduzierte und sauer gegen Lackmus reagierte, wurde nach Oxydation mit konz. HNO_3 durch Wägung des gebildeten $Mg_2P_2O_7$ bestimmt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2475 g $NaHPO_3 \cdot 3H_2O$ lieferten 0,1752 g $Mg_2P_2O_7$, das sind 19,73% P (ber.: 19,76% P).

Der Umstand, daß eine Lösung von $NaHPO_3$ ein weißes, schwer lösliches und nur wenig lichtempfindliches Silbersubphosphat –

Ag_2PO_3 — gibt, das auch aus der dabei sauer werdenden Lösung quantitativ gefällt wird, und daß dieses Salz sich auch bei Kochhitze nicht schwärzt, ließ es geboten erscheinen, den Gehalt des Salzes $NaHPO_3 \cdot 3H_2O$ an Unterphosphorsäure auch direkt zu bestimmen. Man verfährt dabei folgendermaßen:

Etwa 0,5 g des sauren, kristallwasserhaltigen Natriumsalzes wird in 100—120 cm^3 Wasser gelöst und unter Umrühren mit einem geringen Überschuß einer ungefähr 10%igen Silbernitratlösung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird der gut abgesetzte Niederschlag auf einem SCHOTT'schen Glasfrittentiegel (1G/4) abfiltriert, gewaschen, bis das Filtrat frei von $Ag^{\cdot}$ ist, und schließlich durch Übergießen mit 15%igem Ammoniak gelöst. Die konzentrierte, völlig wasserklare Komplexsalzlösung wird mit Wasser verdünnt; aus ihr kann jetzt $Ag^{\cdot}$ durch Salzsäure als reines AgCl gefällt werden, ohne daß man einen Übergang von PO_3'' in den Niederschlag zu befürchten hat. Da die Lösung ziemlich viel Chlorammonsalz enthält, muß dem Auswaschen des AgCl-Niederschlages besondere Sorgfalt gewidmet werden.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

I. 0,5827 g $NaHPO_3 \cdot 3H_2O$ lieferten 1,0543 g AgCl, d. s. 19,59% P
II. 0,5748 g $NaHPO_3 \cdot 3H_2O$ lieferten 1,0443 g AgCl, d. s. 19,67% P
(ber.: 19,76% P)

Die dabei sich abspielenden Vorgänge sind die folgenden:

$$NaHPO_3 + 2\,AgNO_3 \longrightarrow Ag_2PO_3 + NaNO_3 + HNO_3$$
$$Ag_2PO_3 + 5\,NH_3 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,[Ag(NH_3)_2]OH + NH_4HPO_3$$
$$2\,[Ag(NH_3)_2]OH + 6\,HCl \longrightarrow 2\,AgCl + 2\,H_2O + 4\,NH_4Cl\,.$$

Die Bestimmungsmethode erfordert einen nur geringen Aufwand an Zeit und sei deshalb den an anderer Stelle beschriebenen[1]) an die Seite gestellt.

Zusammenfassung.

1. Die von SPETER beschriebene Methode zur Darstellung größerer Mengen des sauren Natriumsalzes der Unterphosphorsäure — $NaHPO_3 \cdot 3H_2O$ — und der daraus zu gewinnenden Unterphosphorsäure und ihrer Salze wurde dahin abgeändert, daß beginnend bei einer Temperatur von etwa 5° C unter Eiswasserkühlung roter Phosphor allmählich in eine durch Rührwerk bewegte Natriumhypochloritlösung von etwa 0,2 Mol in 1 L. Alkalität und 1,5 Mol in 1 L.

[1]) Z. anorg. Chem. **64** (1909), 327—341 oder Zbl. **1910**, I, 475.

Hypochlorit eingetragen wurde. Bei dieser Arbeitsweise konnte eine Ausbeute von etwa 25% Reinsalz, bezogen auf die angewandte Menge Phosphor, erzielt werden. Die Vorteile, die aus der Anwendung dieser Methode erwachsen, räumen ohne Zweifel der ungiftigen Phosphormodifikation die erste Stelle an diesem Platze ein.

2. Es wurde eine neue Analysenmethode zur Bestimmung der Unterphosphorsäure ausgearbeitet, wobei die Voraussetzung sich bestätigte, daß PO_3'' in saurer Lösung in Gegenwart einer überwiegenden Anzahl von Cl' ohne Einfluß auf die Fällung von AgCl war.

Dresden, *Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1928.

Iridiumfluoride.

Von Otto Ruff und Joseph Fischer.

Mit 3 Figuren im Text.

Die Zahl der bis jetzt bekannten und untersuchten binären Fluoride der Platinmetalle ist trotz des großen theoretischen Interesses, das diese Verbindungen beanspruchen, verhältnismäßig gering. Der Grund hierfür ist einmal in der Kostbarkeit der Ausgangsstoffe zu suchen, sodann in den experimentellen Schwierigkeiten, die bei der Darstellung und Untersuchung dieser Verbindungen zu überwinden sind. Die hauptsächlichste Schwierigkeit lag in dem Fehlen eines geeigneten, in der Hitze fluorbeständigen Gefäßmaterials. Dieses wird benötigt, da die Herstellung der wasserfreien Platinmetallfluoride nur mit Hilfe von elementarem Fluor und bei erhöhter Temperatur möglich ist.

Moissan verwendete für die Darstellung des Platinfluorids ein aus natürlichem Flußspat hergestelltes Röhrchen, doch sind entsprechende, rißfreie Flußspatstücke schon seit längerer Zeit nicht mehr zu beschaffen. Man behalf sich deshalb mit der Verwendung von Platin, mußte dabei aber die reduzierende und katalytische Wirkung dieses Metalls und die starke Verunreinigung der Reaktionsprodukte mit Platinfluorid in Kauf nehmen.[1])

Diese grundsätzlichen Schwierigkeiten waren beseitigt, nachdem es Ruff und Riebeth[2]) gelungen war, Flußspatgeräte — insbesondere Röhren — auf dem üblichen keramischen Wege herzustellen. Im Besitze dieser Geräte gestaltet sich die Darstellung der Edelmetallfluoride verhältnismäßig einfach.

I. Allgemeines.

1. Das Iridium-6-fluorid.

Zur Gewinnung des Iridiumfluorids wird das gepulverte Metall in einem Flußspatrohr erhitzt und Fluor darüber geleitet.

[1]) Vgl z. B. Ruff u. Tschirch, Ber. 46 (1913), 929; oder Ruff u. Vidic, Z. anorg. u. allg. Chem. 143 (1924), 164.

[2]) Ruff u. Riebeth, Z. anorg. u. allg. Chem. 173 (1928), 373.

Bereits bei etwa 260° C setzt eine Reaktion ein, die zur Bildung des gelben, leichtflüchtigen Iridium-6-fluorids führt.[1]) Ein anderes Fluorid entsteht bei dieser Darstellungsweise nicht.

Ähnlich wie die Reindarstellung war auch die exakte Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Iridium-6-fluorids nur dadurch möglich, daß ein geeignetes, durchsichtiges Gefäßmaterial zur Verfügung stand. Sorgfältig getrocknetes Glas, das gegen elementares Fluor bei Zimmertemperatur beständig ist, wird unter denselben Bedingungen von gasförmigem Iridium-6-fluorid schnell angegriffen. Dagegen erwies sich klargeschmolzenes Quarzglas bis etwa 200° C als genügend widerstandsfähig und wurde ausschließlich bei allen Untersuchungen verwendet.

Das Iridium-6-fluorid wird beim Abkühlen mit flüssiger Luft blaßgelb. Beim Erwärmen wird es bei etwa — 15° C intensiv gelb und glasig und geht bei 44° C in eine tropfbare, braungelbe Flüssigkeit über. Sein Dampf ist intensiv gelb gefärbt.

Im Gegensatz zu der Umwandlung kristallin-glasig, ist die Umwandlungstemperatur glasig-tropfbar flüssig merkwürdig scharf. Auch zeigt das in eine Quarzcapillare eingeschmolzene, glasige Iridium-6-fluorid nach einem mehrmonatlichen Stehen bei Zimmertemperatur eine deutliche Kristallbildung. Diese Erscheinungen legen die Vermutung nahe, daß das Iridium-6-fluorid in zwei Modifikationen vorkommt, die einen beträchtlich verschiedenen Schmelzpunkt und eine geringe Umwandlungsgeschwindigkeit besitzen.[2])

Die röntgenographischen Untersuchungen ergaben bei frisch hergestellten Präparaten bei Zimmertemperatur keine Interferenzen. Die bei einer Aufnahme bei — 150° C erhaltenen Linien lassen auf einen tetragonalen Bau der Kristalle schließen, doch konnten diese Messungen wegen technischer Schwierigkeiten bis jetzt noch nicht reproduziert werden.

---

[1]) Vorliegende Arbeit stellt den endgültigen Bericht über die Darstellung und die Eigenschaften des Iridium-6-fluorids dar, über das bereits vor einiger Zeit eine vorläufige Mitteilung [Z. Elektrochem. **33** (1927), 560] gemacht wurde. Eine grundsätzliche Änderung gegenüber dem damals Berichteten ist erfreulicherweise nur bezüglich des Iridium-5-fluorids zu verzeichnen, das bei der Nachprüfung nicht bestätigt werden konnte. Es ist zu streichen und an seine Stelle tritt ein Iridiumoxyfluorid.

[2]) Ähnliche Verhältnisse sind z. B. beim Arsen-3-oxyd beobachtet worden. Dampfdruckmessungen von Rushton und Daniels [Journ. Am. Chem. Soc. 48 I (1926), 384] ergaben einen Schmelzpunkt des oktaedrischen As_2O_3 von 275°, während sie den des monoklinen zu etwa 315° ermittelten.

Die nach einem besonderen pyknometrischen Verfahren mit Hilfe von flüssigem Sauerstoff bestimmte Dichte des Iridium-6-fluorids (6,0) stimmt mit der aus den röntgenographischen Daten errechneten (5,56) bei Berücksichtigung der Schwierigkeiten der Messungen nur der Größenordnung nach überein.

Aus der Dampfdruckkurve wurde der Siedepunkt (durch Extrapolation) zu 53° C und die Verdampfungswärme zu 8,5 Cal bestimmt, während die Bildungswärme näherungsweise zu 130 Cal berechnet wurde.

Das Iridium-6-fluorid besitzt eine große Reaktionsfähigkeit, die eine Reihe interessanter Umsetzungen ermöglicht.

Schon durch Spuren von Feuchtigkeit wird es zersetzt. An der Luft verflüchtigt es sich infolge seines hohen Dampfdruckes vollständig. Es bilden sich dabei dicke, weiße Nebel, die aus Flußsäure, Iridiumoxyfluorid (vgl. unten) und eventuell aus niederen Fluoriden bestehen. Gleichzeitig tritt ein deutlicher Ozongeruch auf.

Mit einer größeren Menge Wasser reagiert es unter Bildung von Flußsäure und Iridium-4-hydroxyd, während die dem Verlust von 2 Valenzen entsprechende Menge ozonhaltigen Sauerstoffs entweicht. Das Iridium-4-hydroxyd bildet eine violette bis rote kolloide Lösung, flockt jedoch in größerer Konzentration oder beim Erhitzen teilweise aus.

Das chemische Verhalten des Iridium-6-fluorids ist gekennzeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es unter Abgabe von 2 Atomen Fluor in das Iridium-4-fluorid übergeht. Bereits Chlor wirkt in dieser Weise unter Bildung von Chlorfluorid[1]) reduzierend, ebenso Brom und Jod. Auch der Umsatz mit Schwefel und den meisten untersuchten Metallen führt zu dem 4-Fluorid. Dagegen ergibt die Reaktion mit Wasserstoff und mit Kohlenoxyd das Metall.

Eine Neigung zur Komplexbildung und damit zur Stabilisierung zeigt das 6-wertige Iridium nicht.

2. Das Iridiumoxyfluorid.

Bei der Darstellung des Iridiumfluorids war, so lange in Glasgefäßen gearbeitet wurde, neben dem gelben Iridium-6-fluorid ein zweites grauweißes Produkt erhalten worden. Es trat jedoch bei der Verwendung von Quarz nur noch in sehr geringer Menge auf, war also durch die Umsetzung des Iridium-6-fluorids mit dem Alkali des Glases entstanden. Diese grauweiße Verbindung wurde

[1]) Ruff u. Ascher, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 258.

anfänglich für das Iridium-5-fluorid angesprochen. Eine jodometrische Valenzbestimmung ergab jedoch, daß in ihr das Iridium sechswertig vorliegt. Eine exakte Analyse war wegen der großen Empfindlichkeit dieser Substanz gegen Feuchtigkeit und wegen der geringen Menge, in der sie erhalten wurde, nicht durchzuführen.

Da dieselbe Verbindung bei der Einwirkung von Spuren von Feuchtigkeit auf das Iridium-6-fluorid, sowie in kleinen Mengen beim stärkeren Erhitzen desselben im Quarzrohr (neben IrF_4 und SiF_4) entsteht, stellt sie ein Oxyfluorid dar und besitzt wahrscheinlich die Formel $IrOF_4$.

Das Oxyfluorid bildet mikroskopisch kleine, ineinander verfilzte Nädelchen. In Quarzgefäßen ist es bei Zimmertemperatur beständig. Beim schwachen Erhitzen oder nach mehrtägigem Stehen in Glasgefäßen zersetzt es sich unter Bildung von blauschwarzem Iridiumoxyd.

An der Luft wird es in kurzer Zeit violettschwarz und zerfließt. Seine Umsetzung mit Wasser verläuft analog der des Iridium-6-fluorids und ist wie diese von einer Sauerstoffentwicklung begleitet.

3. Das Iridium-4-fluorid und niedere Fluoride.

Das Iridium-4-fluorid, das — wie bereits erwähnt — bei vielen Umsetzungen des Iridium-6-fluorids entsteht, wird am einfachsten und reinsten aus diesem durch Reduktion mit metallischem Iridium erhalten. Erhitzt man beide zusammen im Quarzrohr auf etwa 150°, so verschwinden das Metall und das leichtflüchtige Iridium-6-fluorid und es entsteht ein zähes, gelbbraunes Öl von stechendem Geruch. Da es schwer flüchtig ist, läßt es sich von überschüssigem Iridium-6-fluorid leicht trennen. Das Iridium-4-fluorid ist ebenfalls feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich an der Luft unter Aufblähen und Rotfärbung. Beim Eintragen in Wasser hydrolysiert es augenblicklich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und bildet Iridium-4-hydroxyd und Flußsäure. Bei sehr vorsichtigem Erwärmen läßt es sich unzersetzt verflüchtigen. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt es sich jedoch und wird dabei erst dunkelbraun und matt, dann schwarz und metallisch glänzend.

Ähnliche schwarzglänzende Produkte entstehen bei der Reduktion von Iridium-6-fluorid mit überschüssigem Iridium. Sie sind in Wasser unlöslich und zeigen kein konstantes und ganzzahliges Atomverhältnis von Iridium zu Fluor. Durch Erwärmen in einer

Atmosphäre von Iridium-6-fluorid werden sie wieder vollständig in Iridium-4-fluorid übergeführt. In Analogie zu den anderen Halogeniden des Iridiums ist anzunehmen, daß es sich hierbei um ein Gemisch der Fluoride der ersten drei Wertigkeitsstufen handelt.

4. Vergleich mit den Nachbarelementen.

Das Iridium-6-fluorid stellt neben dem 6-Oxyd die einzige Verbindung dar, in der das Iridium sechswertig auftritt. (Bereits gegenüber dem Chlor vermag es nur noch vier Valenzen zu betätigen.) Es vervollständigt die Zahl der Fluoride der schweren Platinmetalle, die danach eine fallende Reihe der maximalen Wertigkeit von Osmium-8- über das Iridium-6- zu dem Platin-4-fluorid zeigen. Dieser Reihe entspricht die der bekannten Oxyde insofern nicht, als diese nach dem Osmium-8- und Iridium-6- ein Platin-6-oxyd aufweist. Doch ist ein unmittelbarer Vergleich des Platin-6-oxyds mit den anderen Verbindungen nicht gerechtfertigt, da es nur auf elektrolytischem Wege zu erhalten ist. Diese Methode ermöglicht aber die Herstellung von Verbindungen, die unter normalen Bedingungen instabil sind und die ihre Beständigkeit nur ihrer geringen Zerfallsgeschwindigkeit verdanken.

Die bis jetzt dargestellten höchsten Fluoride der Platinmetalle — neben den drei eben genannten das Ruthenium-5-fluorid und das Fluorid des Rhodiums (RhF_4?) — sind alle durch eine große Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit ausgezeichnet. Durch ihre leichte Flüchtigkeit schließen sich das Iridium-6-fluorid und das Osmium-8-fluorid an das im periodischen System 2 Plätze entfernt stehende Wolfram an, von dem sie durch das Rhenium getrennt werden. Zur Durchführung weiterer vergleichender Betrachtungen der Fluoride der Platinmetalle — bei denen auch die Verbindungen der Eisenmetalle heranzuziehen sind — ist das zur Verfügung stehende Material noch zu lückenhaft. Doch sind im hiesigen Institut Arbeiten im Gang, die der Darstellung und Untersuchung der noch fehlenden Fluoride dieser Gruppe gewidmet sind.

II. Experimentelles.

A. Darstellung des Iridium-6-fluorids.

Als Ausgangsmaterial diente feinpulvriges Iridium, das bei seiner Fluorierung ein klein wenig Platin und Palladium als Rückstand hinterließ.

Das Fluor wurde in der üblichen Weise durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumbifluorid dargestellt. Der es verunreinigende Fluorwasserstoff wurde in der Hauptsache durch KF in einem kupfernen Trockenturm zurückgehalten; der Rest wurde in einer gläsernen Gasfalle (*A* in Fig. 1) bei -170^0 abgeschieden. Die Temperatur wurde mit Hilfe des gezeichneten Kupferblocks, der in flüssige Luft eintauchte, aufrecht erhalten.

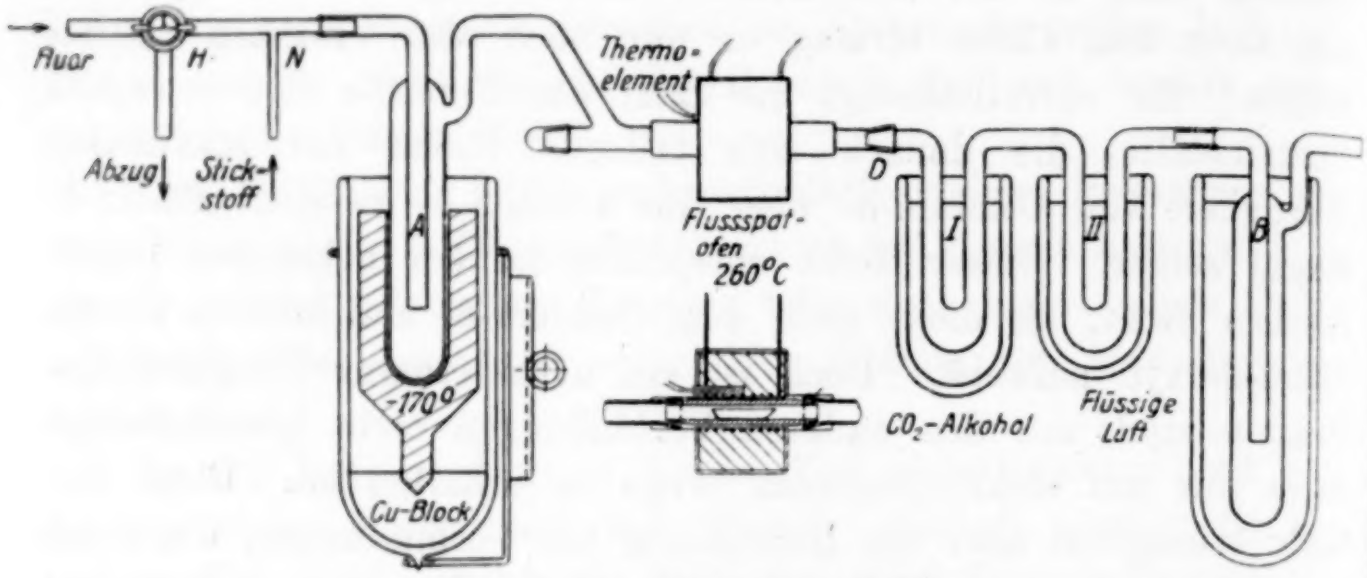


Fig. 1. Darstellungsapparatur.

(Gegenüber dem so gereinigten Fluor ist Glas, wenn es gut ausgeheizt ist, bei Zimmertemperatur beständig.) Zum Trocknen konnte die Apparatur nach dem Schließen des Dreiwegehahns (*H*) von (*N*) aus mit Stickstoff durchspült werden.

Das Iridium befand sich in einem Flußspatschiffchen, das in einem elektrisch geheizten Flußspatrohr stand.

Die Herstellung der Flußspatgeräte geschah, wie schon erwähnt, nach dem Verfahren von Ruff und Riebeth.[1]) In Anbetracht der Bedeutung, welche sie seitdem für unsere Arbeiten gewonnen hat, sei sie im folgenden etwas eingehender beschrieben:

Der Flußspat wurde zunächst je nach seiner Feinheit 4—10 Stunden in der Achatmühle naß gemahlen, darauf zur Entfernung der Kieselsäure 2 Stunden mit Flußsäure auf dem Wasserbade erhitzt und durch mehrmaliges Dekantieren mit Wasser säurefrei gewaschen. Schließlich wurde er mit der geeigneten Menge Wasser verdünnt und zum Plastischmachen mit so viel Salzsäure versetzt, daß die Acidität des Schlickers etwa 0,02 n war.

Die Formgebung geschah in der üblichen Weise durch Ausgießen in Gipsformen. Die für die Herstellung der Schiffchen verwendeten Formen waren zweiteilig, während die für die Herstellung der Röhren benutzten aus drei Teilen bestanden. Um das Haftenbleiben der Röhrchen an den Wandungen

[1]) Ruff u. Riebeth, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 373.

der Formen zu vermeiden, wurden diese vor dem Guß mit einer enganliegenden Schicht dünnen Filtrierpapiers ausgelegt.

Vor dem Brennen wurden die Formlinge mehrere Tage getrocknet. Da sie danach eine wesentlich verringerte Festigkeit besaßen, mußten alle weiteren Hantierungen mit ihnen mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden. Beim Brennen war der Flußspat peinlich gegen Wasser und Kohlensäure zu schützen. Deshalb wurden alle Gegenstände doppelt eingepackt. Die Röhrchen wurden zunächst einzeln — ganz in Zirkondioxyd eingebettet — in glasierten Porzellanröhrchen untergebracht, die an den Enden durch übergestülpte Tiegel verschlossen wurden.[1]) Die Porzellanrohre wurden danach in eine kleine Chamottekapsel eingesetzt, die mit Sand gefüllt und gut verschlossen wurde.

Das Brennen geschah zusammen mit Steingut normaler Fabrikation in einem Tunnelofen. Hierbei wurde die Kapsel mit dem Flußspat an einer solchen Stelle in den Ofen eingesetzt, daß ihre Brenntemperatur etwa 1250° C betrug.

Der Scherben unserer Flußspatgeräte ist dicht und glatt und hat eine beträchtliche Festigkeit. Er kann bequem an der nassen Schmirgelscheibe, bei einiger Vorsicht auch mit Sand auf der Stahlscheibe und mit dem Schleifkonus bearbeitet werden. Die Herstellung von 15 cm langen und 1,5 cm weiten Röhrchen (Wandstärke 1—2 mm) bereitet keine übermäßigen Schwierigkeiten.

Das zur Herstellung des Ofens (vgl. Fig. 1) verwendete Röhrchen war 11 cm lang und hatte eine lichte Weite von 1,2 cm. Mit dem Glas bzw. Quarz der übrigen Apparatur wurde es mit Hilfe von Schliffen verbunden, die mit Asbest und Wasserglas gekittet wurden. Diese Verbindung war gasdicht und vertrug im Gegensatz zu der Dichtung mit Glycerin–Bleiglätte die auftretenden Temperaturschwankungen. Das Flußspatrohr erhielt nach dem Auflegen einer Lage Asbestpapier eine dichte Heizwicklung aus Chromnickeldraht. Darauf wurde alles einschließlich der Schliffansätze zum Schutz des Flußspats gegen Wasserdampf sowie zur thermischen Isolierung gut in Asbest eingepackt und mit Wasserglas verkittet.

Die Temperaturmessung geschah mit Hilfe eines Thermoelements, dessen Lötstelle durch ein Porzellanröhrchen isoliert in der Mitte des Ofens nahe der Heizwicklung lag. Die so gemessene Temperatur war rund 100° niedriger als die im Innern des Ofens herrschende. Die Abweichung wurde innerhalb des in Frage kommenden Temperaturbereichs genau festgestellt. Sie nahm in dem gemessenen Gebiet mit steigender Temperatur etwas ab.

Zur weiteren Kontrolle wurde die Heizspannung gemessen. Bei 13,0 Volt und 1,2 Amp. betrug die Ofentemperatur 245° C.

---

[1]) Die Schiffchen wurden in ähnlicher Weise in größerer Zahl in einem Porzellantiegel untergebracht.

Zum Auffangen des Iridium-6-fluorids wurden an den Ofen mit Hilfe eines Quarzschliffes (*D*) zwei U-Rohre aus Quarzglas (I u. II) und daran mit Pizeïndichtung eine gläserne Gasfalle (*B*) angeschlossen.

Die Arbeitsweise bei der Darstellung: Eine gewogene Menge Iridium wurde in einem Flußspatschiffchen durch den Glasschliff (*C*) in den Ofen eingeführt; dann von (*N*) aus ein langsamer Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet und der Ofen allmählich auf 260° erhitzt. Zugleich wurden alle Glas- und Quarzteile mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt; schließlich der Kupferblock, das U-Rohr II und die Falle (*B*) mit flüssiger Luft und das U-Rohr I mit Alkohol–Kohlensäureschneemischung gekühlt, der Stickstoffstrom ab- und der Fluorstrom angestellt. Wenn das Fluor mit 8 Amp. entwickelt wurde, traten nach 10—15 Minuten hinter dem Ofen die ersten weißen Nebel auf, denen bald gelbe Dämpfe folgten, die sich im U-Rohr I zu einem hellgelben, feinen Pulver verdichteten. Die Reaktionswärme verursachte — bei konstanter elektrischer Heizung — eine vorübergehende, 20—30° betragende Temperaturerhöhung des Ofens, aus der ein Minimalwert der Bildungswärme berechnet werden konnte.

Im U-Rohr II sammelte sich etwas flüssiger Sauerstoff und festes Siliciumtetrafluorid und nach der Beendigung der Fluorierung – die bei der Verwendung von 1,5 g Iridium etwa 30 Minuten in Anspruch nahm — das überschüssige Fluor.

Danach wurde die Elektrolyse und die Heizung des Flußspatofens ausgeschaltet und ein langsamer Stickstoffstrom angestellt. Schließlich wurde der Inhalt des U-Rohrs II durch langsames Erwärmen auf Zimmertemperatur nach (*B*) gebracht. In II blieb dabei ein Anflug von weißem Oxyfluorid zurück, ferner eine Spur Wasser, die beim Auftauen einen plötzlichen Farbenumschlag des Oxyfluorids nach blau — Bildung von Hydroxyd — bewirkte.

Im Schiffchen verblieb ein geringer, brauner Rückstand, der die Verunreinigungen des Ausgangsmaterials (im wesentlichen Platin und Palladium) zum Teil als Fluoride, zum Teil als unangegriffenes Metall enthielt, jedoch frei war von Iridium.

Die Reinigung des Iridium-6-fluorids, sowie alle weiteren Hantierungen mit ihm, mußten wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit so ausgeführt werden, daß ein Zutritt von ungetrockneter Luft ausgeschlossen blieb. Eine Verwendung von

Hähnen und Schliffen kam wegen der schnellen Umsetzung des Iridium-6-fluorids mit Fett nur in Ausnahmefällen in Frage.

Da zudem alle Apparaturen, wie bereits ausgeführt, aus Quarz bestehen mußten, ergab sich eine eigene Arbeitsweise:

Es wurden die für die einzelnen Untersuchungen benötigten Apparate (Schmelzpunktsröhrchen, Spiralmanometer usw.) zu einer Apparatur zusammengeblasen, die mit einer Quecksilberpumpe in Verbindung stand und an die vermittels eines Schliffs das Vorratsgefäß mit Iridium-6-fluorid angesetzt werden konnte. Nach dem Abpumpen der Luft wurde die gewünschte Menge Iridium-6-fluorid in die einzelnen Gefäße hineinsublimiert; diese wurden dann abgeschmolzen. Das konnte ohne Zersetzung des Iridium-6-fluorids geschehen, wenn es mit flüssiger Luft gut gekühlt wurde. Trotz der zum Quarzschmelzen erforderlichen hohen Temperaturen zeigte die Schmelzstelle nur eine geringe durch reduziertes Iridium hervorgerufene Dunkelfärbung.

Soweit sich bewegliche Verbindungen zweier Apparaturteile nicht vermeiden ließen, wurden sie durch lange Schliffe hergestellt, die am äußeren Rande durch Pizeïn gedichtet wurden. Mußte ein Gefäß für kurze Zeit offen gelassen werden, so wurde durch Hindurchleiten von trockener Luft das Hineindiffundieren von Feuchtigkeit verhindert.

Das nach der Darstellung im U-Rohr I (Fig. 1) befindliche Iridium-6-fluorid wurde zur Reinigung umsublimiert. Hierzu wurden die U Rohre vermittels des Schliffs (*D*) an die Apparatur, die das Vorratsgefäß — ein Röhrchen von 12 cm Länge und einem Durchmesser von 1,2 cm — enthielt, angesetzt. Nach dem Kühlen des U-Rohrs I mit flüssiger Luft wurde das ganze System zur Entfernung von Resten von SiF_4 mit einer Quecksilberpumpe längere Zeit evakuiert. Nach dem Absperren der Pumpleitung mit Hilfe von zwei hintereinander geschalteten Hähnen ließ man das Iridium-6-fluorid durch langsames Erwärmen des U-Rohrs auf Zimmertemperatur in das nunmehr gekühlte Vorratsgefäß übersublimieren. Es setzte sich hier zunächst in feinen, glänzenden, gelben Nädelchen und Blättchen an, bildete jedoch dann eine kompakte gelbe Masse. Als Rückstand verblieb nur eine geringe Menge weißen Oxyfluorids in den U-Rohren, die nach dem Wiedereinlassen von Luft von der Apparatur abgenommen wurden.

B. Physikalische Eigenschaften.

Aussehen und Umwandlungspunkte: Das Iridium-6-fluorid wurde für diese Untersuchungen in dünnwandige, etwa 1 mm weite Quarzcapillaren hineinsublimiert, die unter dem Vakuum der Quecksilberpumpe abgeschmolzen wurden. Es stellt bei der Temperatur der flüssigen Luft einen blaßgelb kristallinen Körper dar. Bei lang-

samer Sublimation gelingt es auch, glänzende hellgelbe Blättchen und Nädelchen von einigen Millimetern Länge zu erhalten. Beim Erwärmen wird es bei etwa -15^0 intensiv goldgelb und glasig durchsichtig. Diese Umwandlung ist nicht scharf ausgeprägt, sondern geht allmählich vor sich. Besser ist das Trübwerden der glasigen Masse, das beim Abkühlen etwa bei derselben Temperatur eintritt, zu beobachten. Doch unterscheiden sich auch hierbei die einzelnen Beobachtungen um etwa 2^0.

Im Gegensatz dazu vollzieht sich der Übergang des glasigen Iridium 6 fluorids in den tropfbar flüssigen Zustand mit einer bemerkenswerten Schärfe bei 44,4° C. Die an zwei verschiedenen Präparaten angestellten Messungen unterscheiden sich um weniger als $0{,}1^0$.

Das in einer Quarzcapillare bei Zimmertemperatur aufbewahrte glasige Iridium-6-fluorid zeigte nach einem halben Jahr eine beginnende Kristallisation. Diese war bei einem $1^1/_2$ Jahre alten Präparat noch nicht beendet. Die dabei entstandenen Kristalle sind goldgelb und durchsichtig. Sie bilden vielfach lange Nadeln, während die einzelnen Kriställchen, die beobachtet wurden, anscheinend rhombische Symmetrie besitzen. Ihre Größe schwankt zwischen 5 und 10 μ, während die Nadeln eine Länge von etwa 0,1 mm haben. Auf die Deutbarkeit der vorliegenden Erscheinungen durch das Bestehen von zwei allotropen Modifikationen und auf das Vorhandensein ähnlicher Verhältnisse beispielsweise bei dem Arsen-3-oxyd wurde bereits im allgemeinen Teil dieser Arbeit hingewiesen.

Das flüssige Iridium-6-fluorid ist dunkelbraungelb, während sein Dampf intensiv gelb gefärbt ist.

Zur röntgenographischen Strukturuntersuchung[1]) nach der Methode von Debye und Scherrer wurden die zur Schmelzpunktsbestimmung gebrauchten Capillaren verwendet, nachdem durch einen Blindversuch festgestellt worden war, daß das klargeschmolzene Quarzglas amorph ist und keine Interferenzen ergibt.

Das glasige Iridium-6-fluorid lieferte bei der Durchleuchtung keine Linien. Eine bei Kühlung des Präparates auf -150^0 erhaltene Aufnahme ergab einen tetragonalen Bau der Kristalle. Eine Wiederholung der Messungen ist infolge der Schwierigkeiten des Aufnahmeverfahrens bei tiefen Temperaturen noch nicht geglückt

[1]) Diese Untersuchungen wurden gemeinsam mit Herrn Dr. F. Ebert ausgeführt, dem Leiter des Röntgenlaboratoriums des Anorganisch-chemischen Instituts der hiesigen Technischen Hochschule.

und wurde bis zur Fertigstellung einer speziell für diese Zwecke konstruierten Kamera aufgeschoben. Es sollen dann auch die aus dem glasigen Iridium-6-fluorid bei Zimmertemperatur sich bildenden Kristalle untersucht werden.

Dampfdruck und Siedepunkt: Die Dampfdruckmessung geschah mit Hilfe eines Quarzspiralmanometers in der Ausführungsform von JOHNSON.[1])

Die Drehung des Manometerspiegels wurde mit Fernrohr und Skala (Abstand 3 m) beobachtet und zur Messung kompensiert. Der Kompensationsdruck wurde an einem geschlossenen Quecksilbermanometer mit Hilfe eines Kathetometers abgelesen. Um Messungen oberhalb der Zimmertemperatur ausführen zu können, wurde die ganze Quarzapparatur mit einer elektrischen Heizwicklung versehen. Da die Substanz in das Manometer eingeschmolzen wurde, so daß eine Kontrolle des Druckes in dem Meßgefäß nicht möglich war, wurde für eine vollkommen unveränderliche Aufstellung der gesamten Apparatur Sorge getragen. Die Messungen selbst bereiteten infolge der großen Empfindlichkeit der Quarzspirale gegen Erschütterungen einige Schwierigkeiten. Diese wurden durch eine träge Druckeinstellung, die die Erzielung konstanter Werte sehr erschwerte, noch vergrößert. Der Grund für die verzögerte Einstellung dürfte vielleicht in dem auch aus anderen Gründen (vgl. o.) vermuteten Vorhandensein zweier Modifikationen mit verschiedenem Dampfdruck und geringer gegenseitiger Umwandlungsgeschwindigkeit zu suchen sein.

Zudem trat im Lauf der Messungen, die mehrere Tage in Anspruch nahmen, eine minimale Zersetzung des Iridium-6-fluorids (wohl unter Bildung von Sauerstoff und Silicium-4-fluorid neben Oxyfluorid und Iridium-4-fluorid) ein, die sich durch das Auftreten eines Gasdrucks bei der Temperatur der flüssigen Luft und durch eine noch weiter verzögerte Dampfdruckeinstellung bemerkbar machte. Doch konnten diese Verunreinigungen durch Einfrieren in einem für diese Zwecke vorgesehenen Ansatzröhrchen und Abschmelzen desselben beseitigt werden.

Die Meßanordnung gestattete noch eine Druckänderung von 2 mm Quecksilbersäule festzustellen. Die Temperatur wurde mit geeichten $^1/_{10}{}^0$-Thermometern gemessen.

Die aus zwei Meßreihen bei Anwendung der üblichen Vorsichtsmaßregeln erhaltenen Werte sind zur Zeichnung der $\log p / \frac{1}{T}$-Kurve in Fig. 2 verwertet worden. Sie dürften eine Genauigkeit von $\pm$ 2 mm besitzen. Die Messungen umfassen einen verhältnismäßig kleinen Temperaturbereich zwischen den beiden beobachteten Um-

[1]) Nähere Angaben und Literaturhinweise vgl. OSTWALD-LUTHER, Handbuch IV. Aufl., S. 175.

wandlungspunkten, über deren Natur nur eine Bestimmung des Dampfdrucks innerhalb eines größeren Temperaturintervalls Aufschluß geben könnte.

Die gemessenen Werte lassen sich durch die Formel:

$$\log p = -1872 \frac{1}{T} + 8{,}640$$

wiedergeben.

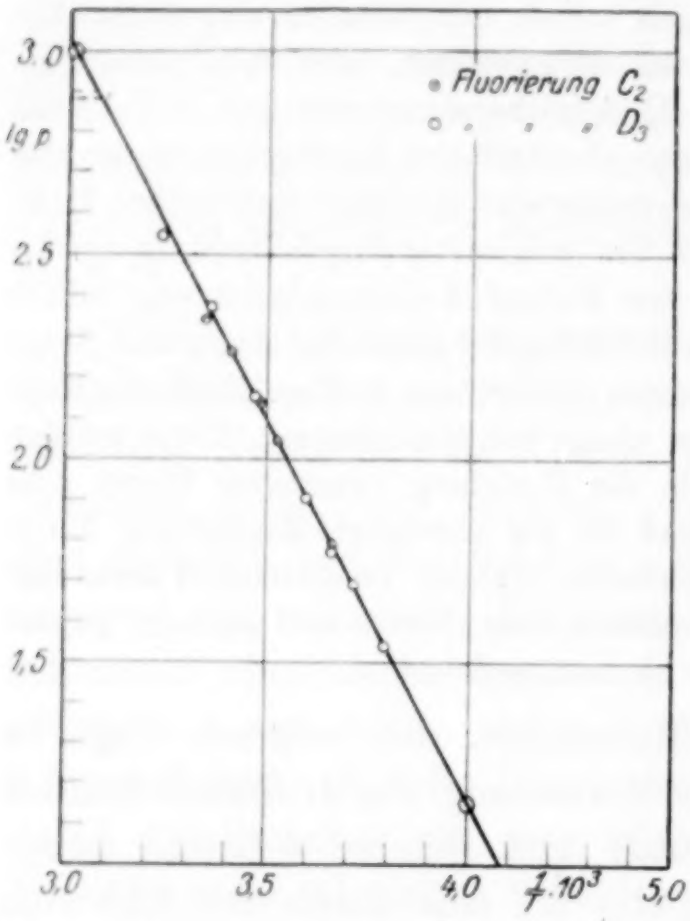


Fig. 2. Dampfdruckkurve des Iridium-6-fluorids.

Die Extrapolation der Dampfdruckkurve liefert einen Siedepunkt des Iridium-6-fluorids von 53° C. Für den Fall, daß der bei 44° C beobachtete Übergang in den tropfbar flüssigen Zustand mit einer Änderung der Richtung der Dampfdruckkurve verbunden ist, liegt der tatsächliche Siedepunkt bei einer etwas anderen, vermutlich höheren Temperatur.

Die Verdampfungswärme des Iridium-6-fluorids bei Zimmertemperatur ergibt sich aus den vorliegenden Messungen zu 8,5 Cal, während die TROUTON'sche Konstante hierbei den Wert 27,9 annimmt.

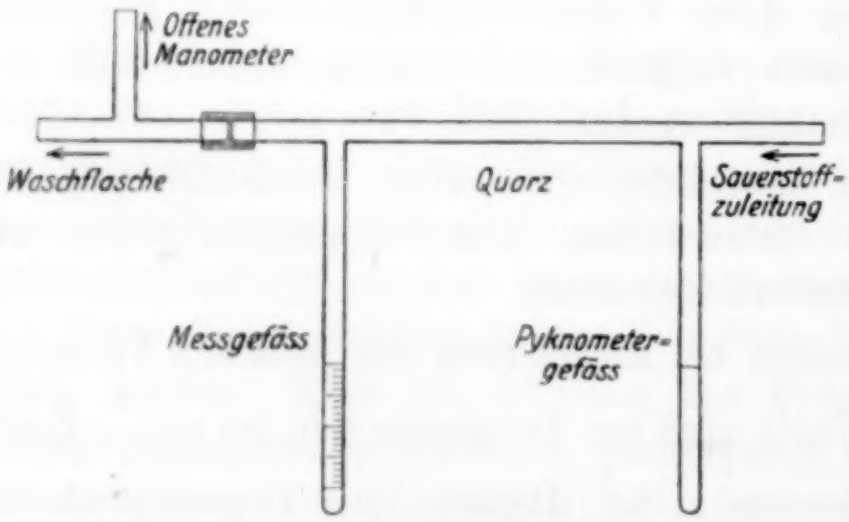


Fig. 3. Apparatur zur Dichtebestimmung mit flüssigem Sauerstoff.

Die Dichte. Zur Dichtebestimmung konnte das übliche pyknometrische Verfahren nicht verwendet werden. Einmal machte der hohe Dampfdruck und die Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Iridium-6-fluorids ein Einwägen zur Unmöglichkeit, sodann wurde keine für einen derart reaktionsfähigen Stoff brauchbare Pyknometerflüssigkeit gefunden, wenigstens nicht, solange man bei

Zimmertemperatur arbeitete. Dagegen erwies sich flüssiger Sauerstoff als geeignet, machte aber eine Änderung der Arbeitsweise nötig.

Die verwendete Apparatur zeigt Fig. 3.

Zur Ausführung der Dichtebestimmung wurde zunächst das Iridium-6-fluorid in das mit frischer flüssiger Luft gekühlte Pyknometergefäß hineinsublimiert. Darauf wurde gasförmiger Sauerstoff aus einer Bombe in die Apparatur eingeleitet, der sich bald kondensierte und allmählich das Pyknometergefäß anfüllte. War der flüssige Sauerstoff bis zu der Marke gestiegen, so wurde der Gasstrom abgestellt und die Apparatur an beiden Seiten geschlossen. Ein offenes Quecksilbermanometer diente als Sicherheitsventil. Darauf wurde der Sauerstoff vorsichtig durch langsames Entfernen der flüssigen Luft von dem Pyknometergefäß in das nunmehr gekühlte Meßgefäß hinüberdestilliert, während das Iridium-6-fluorid in dem Pyknometergefäß zurückblieb. Das Volumen des flüssigen Sauerstoffs konnte alsdann bei Verwendung eines durchsichtigen Dewargefäßes bequem an der Graduierung des Meßgefäßes abgelesen werden, da dessen Inhalt bis zu den einzelnen Marken, ebenso wie der des Pyknometergefäßes (bis zur Marke) vor dem Versuch durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt worden war. Die Differenz des im Meßgefäß bestimmten Sauerstoffvolumens und des Pyknometervolumens ergab dann das Volumen des Iridium-6-fluorids, dessen Gewicht nach dem Versuch bestimmt wurde. Es wurde hierzu mit Wasser zersetzt und in der Lösung der Iridiumgehalt gravimetrisch ermittelt.

Beispiel:

Das Pyknometergefäß faßte . . . . . 6,917 g Hg bei 20° C

Das Meßgefäß faßte bis Marke 20 (die zufällig bei beiden Versuchen erreicht wurde) 6 525 g Hg

= 0,392 g Hg

0,0289 cm³ Vol. d. IrF_6 [1]).

Die Analyse ergab: I. 0,1065 g Ir ~ 0,1690 g IrF_6

II. 0,1107 g Ir ~ 0,1759 g IrF_6.

Hieraus $D_{190°}$ = 5,85 } Mittel: ~ 6,0.
= 6,08 }

Das vorstehend geschilderte Verfahren, das unseres Wissens noch nicht anderweitig beschrieben worden ist, besitzt eine allgemeine Anwendbarkeit. Seine Genauigkeit kann — vor allem durch Verwendung geeigneterer Gefäßformen — ohne Schwierigkeiten vergrößert werden. Im vorliegenden Fall beträgt der Fehler etwa 5%. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß der Fehler der chemischen Analyse mit eingeschlossen ist, der den bei den gewöhnlichen Dichtebestimmungen an seine Stelle tretenden Wägefehler erheblich übersteigt.

[1]) Eine Umrechnung dieses Volumens auf − 190° erwies sich infolge des kleinen Ausdehnungskoeffizienten des Quarzes bei Berücksichtigung der nur bescheidenen Genauigkeit des Verfahrens als unnötig.

Die aus den röntgenographischen Daten errechnete Dichte beträgt 5,56. Sie besitzt aus den oben erwähnten Gründen nicht die sonst erreichbare Genauigkeit. Ihre Berechnung wurde unter der Annahme durchgeführt, daß der Elementarkörper aus 2 Molekülen besteht und daß die Koordinationszahl des Iridiums im Molekül 6 beträgt. Einen Anhalt hierfür bietet die Auswahl der MILLER'schen Indices h, k, l bezüglich des Auftretens bzw. Verschwindens der einzelnen Netzebenen. Bezüglich des Polarisationszustandes des Iridiums im Sinne der GOLDSCHMIDT'schen Anschauungen und der damit zusammenhängenden Fragen sollen in Anbetracht der Unsicherheit bei der Deutung des Röntgenbildes keine Angaben gemacht werden.

Die Bildungswärme des Iridium-6-fluorids wurde aus der bei der Fluorierung auftretenden Temperaturerhöhung des Flußspatofens näherungsweise berechnet.

Hierzu wurde durch direkte Messung bestimmt, um wieviel die elektrische Heizenergie zu vergrößern ist, um dieselbe vorübergehende Temperaturerhöhung des Ofens zu erhalten, wie sie durch die Reaktionswärme hervorgerufen wird. Dieser Mehraufwand an elektrischer Energie wurde der Reaktionswärme gleichgesetzt und ergab, nachdem er auf 1 Mol Iridium bezogen und in Calorien umgerechnet war, direkt die Bildungswärme.

Diese Methode kann keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben. Einmal ist die Wärmeableitung, die zur Einstellung eines stationären Zustandes konstant sein müßte, starken Schwankungen unterworfen, sodann findet die durch die Reaktionsprodukte abgeführte Wärme in keiner Weise Berücksichtigung, so daß der erhaltene Wert nur eine untere Grenze der Reaktionswärme darstellt.

Das Fehlen aller Bildungswärmen der Edelmetallfluoride ließ jedoch diese Berechnung, die mit Hilfe des bei der Darstellung des Iridium-6-fluorids erhaltenen Zahlenmaterials unschwer durchgeführt werden konnte, nicht wertlos erscheinen.

Versuchsdaten: Die Temperatur-Heizenergiekurve zeigte für den stationären Zustand innerhalb des fraglichen Gebietes — in einem Intervall von 60° — einen geradlinigen Verlauf. Um eine Temperaturerhöhung von 1° zu erzielen, war ein Mehraufwand an Heizenergie von 1,12 Wattsekunden erforderlich. Die bei 3 Versuchen erzielte Temperatursteigerung betrug auf 1 g Iridium bezogen:

335° min/g 455° min/g 495° min/g.

Dies entspricht einer Bildungswärme von:

100, 140, 150 Cal/Mol,

entsprechend $Ir + 3F_2 = IrF_6 +$ minimal 130 Cal (250° C).

Mit steigender Temperatur scheint die Wärmetönung zuzunehmen.

Zunächst mag eine Bildungswärme von 130 Cal für eine Edelmetallverbindung hoch erscheinen. Sie steht jedoch mit der für Platin-4-chlorid zu 60 Cal und für Platin-4-bromid zu 42 Cal bestimmten — bei der Berücksichtigung der Sonderstellung des Fluors in der Reihe der Halogene — gut im Einklang.

C. Chemische Eigenschaften.

Die Analyse des leicht-flüchtigen und sehr reaktionsfähigen Fluorids wurde in verschiedener Weise durchgeführt. Da ein einfaches Eintragen in Wasser zu erheblichen Verlusten geführt hätte, wurde das Fluorid zunächst mit festem Natriumcarbonat umgesetzt.

Dabei entstanden niedere Ir-Fluoride und Natriumfluorid, während Kohlensäure und ozonreicher Sauerstoff entwichen. Da diese Reaktion auch noch bei $-78°$ mit explosionsartiger Heftigkeit verlief, mußte das Iridium-6-fluorid in einen mit flüssiger Luft gekühlten Platintiegel, der die Soda enthielt, schnell eingeschüttet und unter ständigem Rühren langsam auf Zimmertemperatur gebracht werden. Die zunächst gelbe Mischung nahm dabei allmählich eine schwache Rosafärbung an und es trat ein starker Ozongeruch auf.

Später haben wir das Fluorid wie folgt mit Wasserdampf von Zimmertemperatur in Reaktion gebracht: Es wurde in ein rechtwinklig gebogenes, einseitig geschlossenes Quarzröhrchen hineinsublimiert und darauf mit seinem offenen Ende in ein Schälchen mit Wasser getaucht. Unter diesen Bedingungen verlief die Zersetzung so langsam, daß keine Verluste auftraten.

Beide Verfahren gestatteten keine Wägung der Ausgangsmenge, nur eine Bestimmung des Ir–F-Verhältnisses. Zur Wägung haben wir das Fluorid in ein einseitig capillar ausgezogenes, evakuiertes Quarzröhrchen sublimiert und eingeschmolzen. Das gewogene Röhrchen wurde unter einem mit Wasser gefüllten Eudiometerrohr durch Abbrechen der Capillare geöffnet. So ließen sich trotz der plötzlichen heftigen Reaktion Substanzverluste vermeiden und die entwickelten Gasmengen messen und untersuchen. Nach dem Versuch wurde das Gewicht des leeren Röhrchens, sowie sein ungefähres Volumen bestimmt, um den Luftauftrieb berücksichtigen zu können, und mit den gefundenen Zahlen die Einwage berechnet.

Zur Bestimmung des Iridiums[1]) wurden die flußsauren, wäßrigen Lösungen mit überschüssiger Soda versetzt und eingedampft. Der Eindampfrückstand oder die bei der Zersetzung mit festem Natriumcarbonat erhaltenen Produkte wurden darauf 5 Minuten auf Rotglut erhitzt. Beim Behandeln der erkalteten Schmelze

[1]) W. Palmaer, Z. anorg. Chem. **10** (1895), 333.

mit Wasser gingen die überschüssige Soda und das gebildete Natriumfluorid in Lösung, während das Iridium als unlösliches Oxyd zurückblieb.

Dieses wurde in einem Porzellanfiltertiegel abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Schließlich wurde es unter Verwendung eines eisernen Schutztiegels 30 Minuten im Wasserstoffstrom stark geglüht und dann als Metall gewogen.

Da sich bei der Sodaschmelze, ebenso bereits beim Eindampfen der Lösungen, ein Teil des Iridiumoxyds an den Gefäßwandungen festsetzt und mit der Gummifahne nicht mehr zu entfernen ist, so wurden diese Operationen in einem gewogenen Platintiegel ausgeführt. Seine Gewichtszunahme nach der Reduktion mit Wasserstoff ergab dann die Menge des in ihm zurückgebliebenen Iridiums.

Im Filtrat vom Iridiumoxyd wurde nach der Entfernung der Kieselsäure als Zinksilicat das Fluor als Calciumfluorid bestimmt.

Es fanden bei diesen Bestimmungen, bei denen das Fluorid in bekannter Weise[1]) zusammen mit Carbonat gefällt wurde, Porzellanfiltertiegel Verwendung, die das Arbeiten wesentlich vereinfachten, da das zweimalige Trennen des Niederschlages vom Filter und das getrennte Veraschen erspart wurde. Das Herauslösen des Carbonats mit Essigsäure geschah in dem Filtertiegel selbst, der dazu in ein kleines Porzellanschälchen gestellt wurde. Die Genauigkeit der so erhaltenen Ergebnisse ist — wie Kontrollversuche zeigten — dieselbe, wie die bei der Verwendung von Papierfiltern nnd Platintiegeln zu erzielende. Die Ergebnisse der nach den verschiedenen Verfahren ausgeführten Analysen des gelben Iridiumfluorids sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

Zersetzung mit	Ir g	CaF_2 g	F g	Atomverhältnis Ir : F
Na_2CO_3	0,3313	0,4069	0,1981	1 : 6,08
Wasser	0,0333	0,0402	0,0196	1 : 5,98
	0,1065	0,1280	0,0624	1 : 5,96

Im Quarzrohr abgewogen gaben 0,6998 g IrF_6 0,4395 g Ir, entsprechend 62,8% (theoretisch 62,9%).

Umsetzungen mit Wasser: Die Reaktion verläuft in mehreren Stufen. Zunächst bildet sich grauweißes Oxyfluorid, dann mit mehr Wasser unter Gasentwicklung eine rotviolette Schmiere; die

[1]) O. Ruff, Die Chemie des Fluors, 1920, S. 88 u. fl.

Wandlung vollzieht sich bereits unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit.

Die Analysen der geringen, bei der Darstellung entstandenen Mengen von Oxyfluorid[1]) lieferten ein zwischen 4 und 6 schwankendes Verhältnis von Fluor zu Iridium. Dagegen ergab eine jodometrische Wertigkeitsbestimmung (vgl. u. Tabelle 3) eindeutig die Sechswertigkeit des Iridiums in dieser Verbindung, der danach die Formel $IrOF_4$ zukommen dürfte. Ein wechselnder Gehalt an — bei seiner Entstehung gebildeter — Flußsäure dürfte die Ursache der schwankenden Analysenergebnisse sein.

Genauer konnte die Umsetzung des Iridium-6-fluorids mit überschüssigem Wasser untersucht werden. Es bildet sich eine rotviolette Lösung, ein schwarzer Bodenkörper und ein Gas, das durch einen glimmenden Span und durch seine vollkommene Absorbierbarkeit mit alkalischer Pyrogallol-Lösung als Sauerstoff nachgewiesen wurde.[2]) Die bei dieser Umsetzung entwickelte Sauerstoffmenge entsprach einem Übergang des 6-wertigen Iridiums in 4-wertiges, etwa nach dem Schema:

$$IrF_6 + H_2O = IrF_4 + 2HF + {}^1/_2O_2 .$$

Da sich die Auflösung eines Teiles des Gases in dem Sperrwasser nicht vermeiden ließ, wurden nur etwas über 80% der theoretisch zu erwartenden Sauerstoffmenge erhalten.

Der schwarze Bodenkörper, auf dessen Analyse viel Mühe verwendet wurde, stellt ein fluorhaltiges Iridiumhydroxyd schwankender Zusammensetzung dar und dürfte durch Hydrolyse und Flockung von primär gebildetem Iridium-4-fluorid entstanden sein. Seine Menge schwankte zwischen 40 und 60% des zur Umsetzung verwendeten Metalls.

Die violette Lösung endlich verdankt ihre intensive Färbung kolloid gelöstem Iridium-4-hydroxyd. Sie enthält annähernd die gesamte Menge des Fluors des Iridium-6-fluorids als Flußsäure und reagiert demzufolge stark sauer. Beim Abstumpfen der Säure mit Ammoniak oder Natriumcarbonat schlägt die Farbe der rot-

---

[1]) Wahrscheinlich sind größere Mengen bei der Umsetzung von Iridium-6-fluorid mit einem Salz zu gewinnen, das sein Kristallwasser relativ fest gebunden hält. Ein Zusatz von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ führte nicht zum Ziel, sondern ergab direkt Iridium-4-fluorid.

[2]) Die zum Auffangen des Gases verwendete Apparatur wurde bereits oben bei der Angabe der Analysenverfahren (vgl. S. 175) näher beschrieben.

violetten Lösung nach blauviolett um und im alkalischen Gebiet tritt eine Flockung von blauem Hydroxyd ein.

Die Vierwertigkeit des Iridiums in dieser violetten Lösung wurde durch Umsatz mit Kaliumjodid festgestellt. Besondere Versuche mit reinem Iridiumsalmiak hatten ergeben, daß die Reduktion des 4-wertigen Iridiums durch Jodion entsprechend der Gleichung:

$$Ir^{''''} + J' = Ir^{'''} + J$$

quantitativ verläuft und durch Fluorion nicht gestört wird (Zahlenwerte s. u.).

Da auch die violette kolloide Lösung mit Kaliumjodid reagiert und unter Jodausscheidung ihre Farbe verliert, konnte dieser Umsatz zu einer Wertigkeitsbestimmung verwendet werden.

Es wurde ein abgemessener Teil der violetten Lösung mit Jodkali versetzt und das ausgeschiedene Jod mit n/100-Thiosulfat und Stärkelösung titriert. Bei sofortiger Titration trat ein mehrmaliges, starkes Nachbläuen auf. Deshalb wurde die Lösung nach dem Zusatz des Kaliumjodids einige Tage in einem gut verschlossenen Stöpselglas stehen gelassen. In einem aliquoten Teil der Lösung wurde das Iridium gravimetrisch bestimmt.

Die Übereinstimmung der unter der Annahme von 4-wertigem Iridium berechneten Titrationsergebnisse mit den gravimetrischen Bestimmungen ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung:

Die Kontrolle des Verfahrens. Zur Titration des ausgeschiedenen Jods wurden verbraucht bei Anwendung von:

0,0994 g $(NH_4)_2IrCl_6$ 23,96 cm³ Thiosulfat (F = 0,00927),
0,2402 g $(NH_4)_2IrCl_6$ 58,6 cm³ Thiosulfat (F = 0,00927),

entsprechend einem Verlust des $Ir^{''''}$ von: 0,986 Valenzen,
1,00 Valenzen.

Die violette kolloide Lösung. Nach Zugabe von 0,5 g KJ und mehrtägigem Stehen wurden verbraucht:

für 50 cm³ 4,27 cm³ Thiosulfat F = 0,00938,
für 250 cm³ 12,07 cm³ Thiosulfat F = 0,00943;

daraus berechnet sich ein Gehalt von:

0,0388 bzw. 0,1099 g Ir in 250 cm³,

während die direkte gravimetrische Bestimmung

0,0391 bzw. 0,1114 g Ir ergab.

Das Oxyfluorid. Nach Zugabe von 0,5 g KJ zu dem festen Oxyfluorid und Versetzen mit Wasser wurden verbraucht:

16,56 cm³ Thiosulfat (F = 0,00945).

Dieser Jodausscheidung entsprechen:

30,2 mg $Ir^{''''}$ bzw. 15,1 mg $Ir^{''''}$ bzw. 10,1 mg $Ir^{'''}$.

Die direkte gravimetrische Bestimmung ergab 10,1 mg Ir und erwies so die 6-Wertigkeit des Metalls in dem Oxyfluorid.

Beim Erhitzen in Quarzgefäßen — etwa in einem zugeschmolzenen Röhrchen — zeigt sich das Iridium-6-fluorid ziemlich beständig. Bei Rotglut reagiert es langsam mit der Gefäßwandung unter Bildung von Iridium-4-fluorid, Silicium-4-fluorid und Sauerstoff. Oxyfluorid entsteht dabei nur in geringer Menge. Beim stärkeren Glühen bilden sich unter gelegentlichem Funkensprühen schwarzglänzende, niedere Fluoride, die beim schwachen Erwärmen in der Iridium-6-fluoridatmosphäre wieder zu Iridium-4-fluorid oxydiert werden. Auch in dem Ofen der Darstellungsapparatur fanden sich gelegentlich diese schwarzglänzenden, luftbeständigen Produkte, deren Analyse ein zwischen 1 und 4 schwankendes Verhältnis der Atomzahlen von Iridium und Fluor ergab.

Reaktionen mit verschiedenen Stoffen: Bei den folgenden Versuchen wurde in Anbetracht der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials weniger Wert darauf gelegt, die Reaktionen im einzelnen genau zu erforschen, als durch die Sammlung von möglichst viel Beobachtungsmaterial einen Überblick zu gewinnen. Die Reaktionen sind deshalb zumeist nur nach ihrer äußeren Erscheinung beschrieben und die Reaktionsprodukte nur in wenigen Fällen sicher identifiziert worden.

So wurde z. B. das vielfach entstehende Iridium-4-fluorid im allgemeinen nur nach seinem — allerdings sehr charakteristischen — Aussehen als solches angesprochen. Die Bestimmung der Wertigkeit des Iridiums geschah durch die Prüfung der Lösungen mit Kaliumjodid (vgl. o.), nach deren Ergebnis — unter Vorraussetzung der Unlöslichkeit der Verbindungen des 1- und 2-wertigen Iridiums — zwischen 4-wertigem (Jodausscheidung) und 3-wertigem Iridium unterschieden wurde.

Apparatur: Für die Versuche benutzten wir ein etwa 15 cm langes, horizontales Rohr, an das mit Schliffen zwei vertikal stehende Reagenzrohre angesetzt werden konnten. In das erste wurde das für den Versuch verwendete Iridium-6-fluorid eingefüllt, das zweite oder aber das vertikale Rohr enthielt die zu untersuchende Substanz. Vom Anfang des Rohres aus konnte gut getrockneter Stickstoff eingeleitet werden; das Ende war durch einen Schliff mit 2 U-Rohren verbunden, von denen das erste während des Versuchs zur Gewinnung etwa entstehender, leicht flüchtiger Produkte mit flüssiger Luft gekühlt wurde, während das zweite zur Fraktionierung verwendet werden konnte. Den Abschluß bildete eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte,

gläserne Waschflasche. Im übrigen bestand die ganze Apparatur aus Quarzglas. Bei der Ausführung der Versuche waren natürlich dieselben Vorsichtsmaßregeln zur Anwendung zu bringen, wie sie bereits weiter oben ausführlich beschrieben wurden.

Einige Umsetzungen des Iridium-6-fluorids traten bereits bei Zimmertemperatur oder darunter ein. Bei anderen war ein kurzes Erhitzen der Quarzwand — eine Zündung — zum Einleiten der Reaktion erforderlich, bei den übrigen ein dauerndes, schwächeres oder stärkeres Erhitzen. Im letzten Fall wurde das IrF_6 dann meist gasförmig über die erhitzte Substanz hinweggeführt.

Metalle und Wasserstoff: Iridium wird beim Erhitzen in IrF_6-Dampf zunächst unter Bildung niederer Fluoride (Ir:F = 1:2—3) schwarz, dann bildet sich zähflüssiges Iridium-4-fluorid, dessen Eigenschaften schon oben näher beschrieben worden sind.

Die Analyse (Verreiben mit festem Na_2CO_3) ergab: 0,0579 g Ir und 0,0477 g CaF_2 = 0,0232 g F, entsprechend Ir : F = 1 : 4,07.

Kompaktes Platin reagiert mit IrF_6-Dampf bei etwa 400°[1]) unter Bildung von Iridium-4-fluorid und Platin-4-fluorid, das gelbbraun bis orangerot (in dünner Schicht blaßgelb) gefärbt ist. Es zerfließt an der Luft und gibt eine rote Lösung, aus der von Kaliumchlorid ein schwarzes, platinhaltiges, aber kalium- und fluorfreies Produkt ausgefällt wird.

Gold in Form von Blattgold wird bereits bei schwachem Erwärmen fluoriert. Es färbt sich braun, bei weiterem Erhitzen braunschwarz, schließlich schwarz. Das IrF_6 wird dabei zu IrF_4 und noch weiter reduziert.

Silber in Form von feinem Draht bildet bei schwachem Erwärmen leichtschmelzende, schwarze Kügelchen, die an der Luft zerfließen und wohl ein Gemisch von Silberfluorid mit niederen Fluoriden des Iridiums darstellen.

Kupferdraht läßt auch bei stärkerem Erhitzen nur geringe Mengen IrF_4 entstehen, da sich Cu mit einer Schicht von schwarzem, Ir-haltigem Fluorid überzieht, die es vor einem weiteren Angriff schützt.

Ein Tropfen Quecksilber in geschmolzenes IrF_6 hineingeschüttet, verliert seinen Glanz und wird zähflüssig. Bei stärkerem Erhitzen reagiert es plötzlich unter Feuererscheinung. Es bildet

[1]) Um einen Einfluß der Quarzwandung bei der zur Durchführung der Reaktion erforderlichen hohen Temperatur auszuschließen, wurde der verwendete, dünne Platindraht elektrisch geheizt.

sich blaßgelbes, leicht zerfließliches Quecksilberfluorid, das merkwürdigerweise mit Wasser eine deutliche Gasentwicklung gibt. Daneben entsteht ein dunkelbrauner Körper, der zum Teil in Wasser unlöslich ist. Seine Lösung in Königswasser gibt die Reaktionen auf Iridium, Quecksilber und Fluor.

Aluminiumfolie bleibt beim Erhitzen im IrF_6-Dampf blank. Der Angriff erfolgt sehr schwer und führt nur an sehr starkgeheizten Stellen zu einem Schmelzen des Metalls und zur Bildung von IrF_4.

Durch Wasserstoff wird IrF_6 nach dem Zünden durch Erhitzen unter heller, gelblich-weißer Feuererscheinung zu grauschwarzem Metall reduziert. Daneben entsteht etwas niederes, wasserlösliches Fluorid.

Nichtmetalle und verschiedene Verbindungen: Kristallisiertes Silicium überzieht sich bei sehr schwachem Erwärmen mit einer schwarzen Schicht, während bei etwas stärkerem Erhitzen unter blendend weißem Funkensprühen IrF_4 und SiF_4 gebildet werden. Bei Anwendung von überschüssigem Silicium, ebenso bei der Reaktion von IrF_4 mit Silicium bildet sich ein rotbraunes, halbflüssiges Produkt, das wahrscheinlich ein niederes Fluorid, eventuell ein Silicofluorid darstellt.

Mit Kohlenoxyd reagiert IrF_6-Dampf nach dem Einleiten der Reaktion durch Erhitzen der Quarzwand plötzlich mit gelblichweißem Aufleuchten unter Bildung von schwarzem, flockigem Metall, das noch niederes, wasserlösliches Fluorid enthält.

Tetrachlorkohlenstoff liefert bereits bei Zimmertemperatur neben IrF_4 und Chlor eine metallisch-graue und eine rotbraune Substanz.

Petroläther gibt sofort IrF_4 und HF. Außerdem entsteht ein blauschwarzes, glänzendes Produkt, das bei schwachem Erwärmen in Stickstoff unter Feuererscheinung glänzend schwarz wird. Es ist in Wasser unlöslich und enthält Iridium, aber kein Fluor. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es plötzlich unter Feuererscheinung und hinterläßt einen schwarzen Rückstand.

Die Einwirkung auf gut getrocknetes, überschüssiges Natriumcarbonat führt zu einem Gemisch, das 3-wertiges Iridium in einer farblosen, wasserlöslichen Verbindung enthält und beim Erhitzen auf etwa 200° blauschwarzes, unlösliches Oxyd bildet.

Mit rotem, gut getrocknetem Phosphor reagiert IrF_6, wenn die Reaktion durch stärkeres Erhitzen eingeleitet ist, unter intensiver, rötlich-gelber Lichtentwicklung. An den Gefäßwandungen er-

scheint ein brauner, trockner Beschlag; er wird nach kurzer Zeit gelbbraun und zähflüssig (IrF_4) und die durch flüssige Luft gekühlte Vorlage enthält danach eine weiße Kristallmasse von PF_5.

Schwefel reagiert mit IrF_6 bereits bei Zimmertemperatur und führt zur Bildung einer gelbbraunen Substanz neben geringen Mengen von SF_6. Das gelbbraune Produkt wird in der Hitze unter Ausstoßen weißer Dämpfe dunkelbraun und dürfte ein Gemisch von IrF_4 mit einer unbekannten Schwefelfluorverbindung[1]) sein. Mit Wasser entwickelt es in heftiger Reaktion H_2S und SO_2, während sich mit gelbbraunem Ir_2S_3 gemischter Schwefel abscheidet. Die wäßrige, HF-haltige Lösung ist von kolloidem Iridium-4-hydroxyd violett gefärbt.

Der Umsatz mit flüssigem Schwefeldioxyd, bei dem vermutlich das gegen Wasser indifferente SO_2F_2 entsteht, liefert eine gelbbraune Lösung, aus der sich beim Abdestillieren des überschüssigen SO_2 ein braungelber, fester Körper abscheidet, der beim Erwärmen auf etwa 40° intensiv braun wird. Bei stärkerem Erwärmen tritt unter Aufblähen eine weitere Zersetzung ein, die bei etwa 85° zu einem metallisch glänzenden, schwarzen und dunkelrot schillernden Stoff führt. Dieser hat einen typischen, stechenden Geruch, zerfließt an der Luft und bildet eine weinrote, wäßrige Lösung, die nach einigem Stehen blutrot wird. Die Lösung enthält den Schwefel stark komplex gebunden, da sie mit Bariumchlorid direkt keinen Niederschlag gibt, während im Sodaauszug eine deutliche Bariumsulfatfällung eintritt. Eine Analyse ergab ungefähr das Verhältnis: Ir : F : S wie 1 : 4 : 1.

Mit verflüssigtem, siedendem Schwefelwasserstoff reagiert IrF_6 unter Feuererscheinung. Neben IrF_4 entsteht ein grauschwarzer, unlöslicher, schwefelhaltiger Stoff nebst einem farblosen Gas, das mit Wasser unter Schwefelabscheidung reagiert.

Es besteht die Möglichkeit, daß dieses Gas dasselbe ist, das Centnerszwer und Strenk[2]) aus Silberfluorid und Schwefel erhielten und dessen Siedepunkt sie zu −99° bestimmten. Auf Grund einer Gewichtsanalyse und einer größeren Zahl von Dichtebestimmungen — deren Ergebnis sich von dem theoretischen Wert um etwa 10% unterscheidet — schreiben sie ihm die Formel S_2F_2 zu.

[1]) Die hier entstehende Verbindung dürfte identisch sein mit derjenigen, die Ruff und seine Schüler bereits früher unter ähnlichen Bedingungen — z. B. aus Uran-6-fluorid oder Osmium-8-fluorid und Schwefel — beobachtet haben.

[2]) Centnerszwer u. Strenk, Ber. **58** (1925), 914; Ber. **56** (1923), 2249.

Bedenkt man, daß SF_6 bei $-62°$ siedet, und daß die Flüchtigkeit eines Fluoridmoleküls mit sinkender negativer Belastung abnimmt, so erscheint der niedere Siedepunkt einer Verbindung S_2F_2 durchaus unverständlich. Demgegenüber hat nach unserem Ermessen die von den Verfassern ebenfalls diskutierte Formel SF_4 — die Molekulargewichte der beiden Verbindungen unterscheiden sich nur um 5% — eine erheblich größere Wahrscheinlichkeit.

Durch die Halogene Cl, Br und J wird IrF_6 reduziert. Die Reaktion ergibt in der Hauptsache IrF_4 neben entsprechenden Iridiumhalogeniden und Halogenfluoriden.

Chlor reagiert schon kurz oberhalb seines Schmelzpunktes, und bildet ein olivgrünes, bei Zimmertemperatur öliges Produkt. Dieses stellt wahrscheinlich ein Gemisch von IrF_4 und $IrCl_4$ dar. Gleichzeitig entsteht ClF.

Der Umsatz mit Brom vollzieht sich bei Zimmertemperatur. Es entsteht dabei neben einer orange bis braun gefärbten Substanz (wohl ein Gemisch von $IrBr_4$ und wenig IrF_4) eine tief dunkelrot gefärbte Flüssigkeit, die sich an der Luft aufbläht, dabei Bromwasserstoff und danach Brom abgibt und neben IrF_4 und $IrBr_4$ aus BrF_3 bestehen dürfte. Beim Erhitzen wird die Substanz dunkelbraun, dann schwarz, während IrF_4 und ein gelbbrauner und violetter Körper abdestillieren. Der schwarze Rückstand ist in Wasser unlöslich und stellt ein niederes Iridiumbromid ($IrBr_2$?) dar. In der Vorlage sammelt sich neben roten Nadeln von Brom ein gelber, bei Zimmertemperatur flüchtiger Körper, der Brom und Fluor enthält und vermutlich ein unbekanntes Bromfluorid darstellt.

Auch mit Jod reagiert IrF_6 bei Zimmertemperatur, wobei zunächst braunes IrJ_4 entstehen dürfte. Beim weiteren Zuführen von IrF_6 wird das Reaktionsprodukt infolge der Bildung von JF_5 flüssig und enthält dunkelbraune, feste Stückchen. Nach dem Abdestillieren des JF_5 und des IrF_4 durch vorsichtiges Erhitzen auf etwa 150° hinterbleibt eine blauschwarz glänzende Masse, die ein Gemisch von niederem Iridiumfluorid und -jodid darstellt. Analog zum Brom ist auch hier ein gelbes, bei Zimmertemperatur flüchtiges Produkt, das Jod und Fluor enthält, zu beobachten.

Die Frage nach der Möglichkeit einer Bildung von Komplexsalzen aus IrF_6 wurde Kaliumfluorid gegenüber geprüft. Es erwies sich praktisch indifferent. Enthält es Feuchtigkeit, so riecht das Reaktionsprodukt nach Ozon und zeigt einen blaßrosa Anflug; aber diese Erscheinungen sind um so schwächer, je sorgfältiger das Salz vor dem Versuch getrocknet wird.

Beim Fluorieren eines Gemisches von Kaliumfluorid und Iridium im Flußspatofen bei etwa 260° werden ebenfalls keine wesentlich anderen Resultate erhalten. Es entsteht IrF_6 und die im Schiffchen zurückbleibende, weiße Salzmasse ist zusammengebacken und stark aufgebläht. An der Luft wird sie sehr schnell schwachgelb, beim längeren Stehen im Exsiccator teilweise lila. Diese Ver-

änderungen dürften auf die Zersetzung von nur oberflächlich absorbiertem IrF_6 zurückzuführen sein. Die weiße Kaliumfluoridmasse enthält im Inneren etwas blauschwarzes, niederes Iridiumfluorid und graues Metall, selbst dann, wenn bis zur Beendigung jeder Reaktion Fluor darübergeleitet wird.

Die Umsetzung mit den übrigen Kaliumhalogeniden beginnt bereits bei Zimmertemperatur und liefert, ebenso wie die Umsetzung mit den freien Halogenen, primär braune Produkte, die vermutlich die 4-Halogenide des Iridiums darstellen und IrF_4. Beim Erhitzen entstehen daraus die dunkel bis schwarz gefärbten, z. T. in Wasser unlöslichen niederen Halogenide. Weiterhin entstehen freie Halogene bzw. Halogenfluoride. Während die Bildung von BrF_3 leicht nachzuweisen ist, ist schwer zu entscheiden, ob das zu beobachtende Chlor direkt oder durch Zersetzung von ClF gebildet wird. Dagegen entsteht beim Umsatz mit KJ bemerkenswerterweise kein JF_5, sondern freies Jod.

Erwähnt sei noch, daß bei allen Umsetzungen mit chlorhaltigen Substanzen (Cl_2, KCl, CCl_4) ein dunkel stahlblaues, bei Zimmertemperatur flüchtiges Produkt auftritt, dessen Menge aber für eine Untersuchung zu gering ist.

Schlußbemerkung: Im Zusammenhang mit der in der vorliegenden Arbeit gemachten Feststellung, daß metallisches Iridium bereits bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (245° C) in Fluorid verwandelt wird, sei auf die Messungen hingewiesen, die Morgen und Hildebrand[1]) zur Berechnung der Bildungswärme des Fluorwasserstoffs ausführten.

Die beiden Forscher elektrolysierten unter Verwendung eines Iridiumstabes ("with a 90% iridium[2]) plate") als Anode geschmolzenes Kaliumbifluorid bei Temperaturen von 223—272° C in einem Platintiegel, der selbst als Kathode diente. Aus der nach dem Abstellen des Stromes auftretenden EMK berechneten sie unter der Annahme, daß das gemessene Potential einer Beladung der Elektroden mit Fluor bzw. Wasserstoff von Atmosphärendruck entspricht, die freie Energie der Fluorwasserstoffbildung.

Auf die Unstimmigkeiten, die sich bei der Auswertung dieser Messungen ergeben, machen Jellinek und Rudat[3]) aufmerksam und zeigen, daß die gemessenen Potentiale im Verhältnis zu der calorimetrisch bestimmten Bildungswärme zu klein sind. Diese Abweichungen können jetzt zwanglos erklärt

[1]) Morgen u. Hildebrand, Journ. Am. Chem. Soc. **48**, I (1926), 911.

[2]) Eine weitere Angabe über die Zusammensetzung der verwendeten Iridiumelektrode wird in der Veröffentlichung nicht gemacht.

[3]) Jellinek u. Rudat, Z. anorg. u. allg. Chem. **175** (1928), 281.

werden durch die Bildung von gasförmigem IrF_6, mit dem sich die Anode belädt, und die danach ein geringeres — dem Partialdruck des Fluors im IrF_6 entsprechendes — Potential zeigt als bei der Beladung mit elementarem Fluor.

Das für die Untersuchungen verwendete Iridium wurde von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt, der wir hierfür unseren besten Dank sagen.

Breslau, *Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Dezember 1928.

Über die Schmelzkurven einiger Salzhydrate.

Von G. Tammann.

Mit 4 Figuren im Text.

A. Geller[1]) hat die Koordinaten der Schmelzkurven einiger Salzhydrate:

$Na_2SO_4 \cdot 10aq$, $KClMgSO_4 \cdot 3aq$, $MgCl_2 \cdot 6aq$ und $KClMgCl_2 \cdot 6aq$

zum Teil bis zu Drucken von 30000 kg/cm² nach folgender Methode zu bestimmen versucht. Kleine Kristalle von 3—8 mm Länge wurden in einem Stahlzylinder in einer dünnen Tonschicht (etwa 0,5 cm Höhe) eingebettet; mit einem Stahlkolben wurde ein bestimmter Druck erzeugt, und dann die Temperatur langsam erhöht, bis der Druck stark sank, was als Kennzeichen des Eintritts des Schmelzens betrachtet wurde. Wenn der Ton den Druck hydrostatisch überträgt, oder wenn beim Schmelzen des Kristalls die ihn umgebende Tonmasse wirklich zusammenbricht, so wäre dieses Verfahren von großer Bedeutung für die Bestimmung der Schmelz- und Umwandlungskurven, da es in apparativer Hinsicht viel einfacher ist als die Verfahren, welche mit flüssigen Drucküberträgern arbeiten.

Die von Geller bestimmten Schmelzkurven zeigen aber gewisse bedenkliche Eigentümlichkeiten, welche im Widerspruch mit sonstigen Erfahrungen auf diesem Gebiete stehen.

Die Kurven von $KClMgSO_4 \cdot 3aq$, $MgCl_2 \cdot 6aq$ und $KClMgCl_2 \cdot 6aq$ sind sehr stark gekrümmt, sie steigen schnell bis zu einem Maximum an, fallen dann ebenfalls schnell ab und werden im Punkte *b* von einer zweiten flacher verlaufenden Kurve geschnitten (Fig. 1). Die Maxima haben folgende Koordinaten:

	p kg/cm²	ΔT^0
$KClMgSO_4 \cdot 3aq$	1850	95
$MgCl_2 \cdot 6aq$	1500	30
$KClMgCl_2 \cdot 6aq$	1000	38

[1]) A. Geller, Z. Kristallographie **60** (1924), 415.

Die Erhöhung der Schmelztemperatur ΔT läßt sich bis 3000 kg/cm² durch folgenden Ausdruck wiedergeben:

$$\Delta T = \frac{\Delta v \mathrm{T}}{R_p} p - \frac{1}{R_p}\left(\frac{d(\Delta v \cdot T)}{dp}\right) p^2 .^{1})$$

Der Faktor von p^2 bestimmt die Krümmung der Kurve, für die bisher bei Salzhyraten folgende Werte gefunden wurden: $CaCl_2 \cdot 6aq$ $-60 \cdot 10^{-8}$, $Na_2SO_4 \cdot 10aq$ $-55 \cdot 10^{-8}$ und $Cd(NO_3)_2 \cdot 4aq$ $-50 \cdot 10^{-8}$. Aus der Schmelzkurve für $MgCl_2 \cdot 6aq$ von Geller ergibt sich dieser Wert zu $-1600 \cdot 10^{-8}$, also etwa 30 mal größer als für andere Salzhydrate. Es gibt aber keinen Grund für eine abnorme Größe des Koeffizienten von p^2 der von Geller untersuchten Hydrate.

Bei allen vier Schmelzkurven fand Geller zwei Äste, die sich im Punkte b Fig. 1 unter einem Wechsel des Vorzeichens von dT/dp schneiden. Geller sucht dies dahin zu deuten, daß das Glaubersalz bis zum Punkte b inkongruent, also unter Abscheidung von Na_2SO_4, vom Punkte b aber zu höheren Drucken hin kongruent schmilzt. Dem Wechsel dieser Vorgänge müßte allerdings ein Knick auf der Schmelzkurve entsprechen, nicht aber ein Wechsel im Vorzeichen von dT/dp. Dieser macht einen Wechsel im Vorzeichen von Δv oder R_p notwendig, und da R_p in diesem Gebiete sein Vorzeichen nicht wechseln kann, so bleibt nur für Δv diese Möglichkeit übrig. Dann aber müßte in den Punkt b (Fig. 1) auch eine Umwandlungskurve treffen, auf der eine dichtere Form des Glaubersalzes, die bei höheren Drucken beständig ist, sich in eine weniger dichtere, bei niederen Drucken beständige umwandelt, und solche Formen müßten auch bei den anderen Salzhydraten bestehen. Obwohl es nicht wahrscheinlich war, daß diese Umwandlungskurven übersehen waren, so wurde anfänglich doch nach einer solchen Umwandlungskurve beim Glaubersalz gesucht. Die Untersuchung führte aber zu einem anderen, anfangs unerwarteten Resultat. Es ergab sich, daß das von Geller verwandte Verfahren nur unter gewissen Bedingungen zu richtigen Koordinaten der Schmelzkurven führt, weil nur bei tiefen Temperaturen und kleinen Drucken das den Kristall

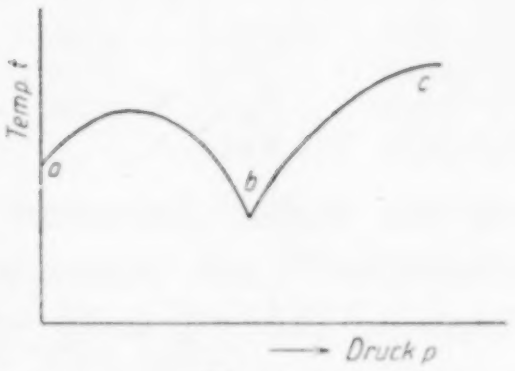


Fig. 1.

[1]) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen 1903, 83.

umgebende Tongemisch beim Schmelzen des Kristalls zusammenbricht, daß aber bei höheren Temperaturen und Drucken diese Voraussetzung nicht zutrifft.

1. Glaubersalz: $Na_2SO_4 \cdot 10aq.$

In Fig. 2 sind die von GELLER bestimmten Kurven ab und bc wiedergegeben. Die Kurve ab fällt mit der früher[1]) nach zwei ver-

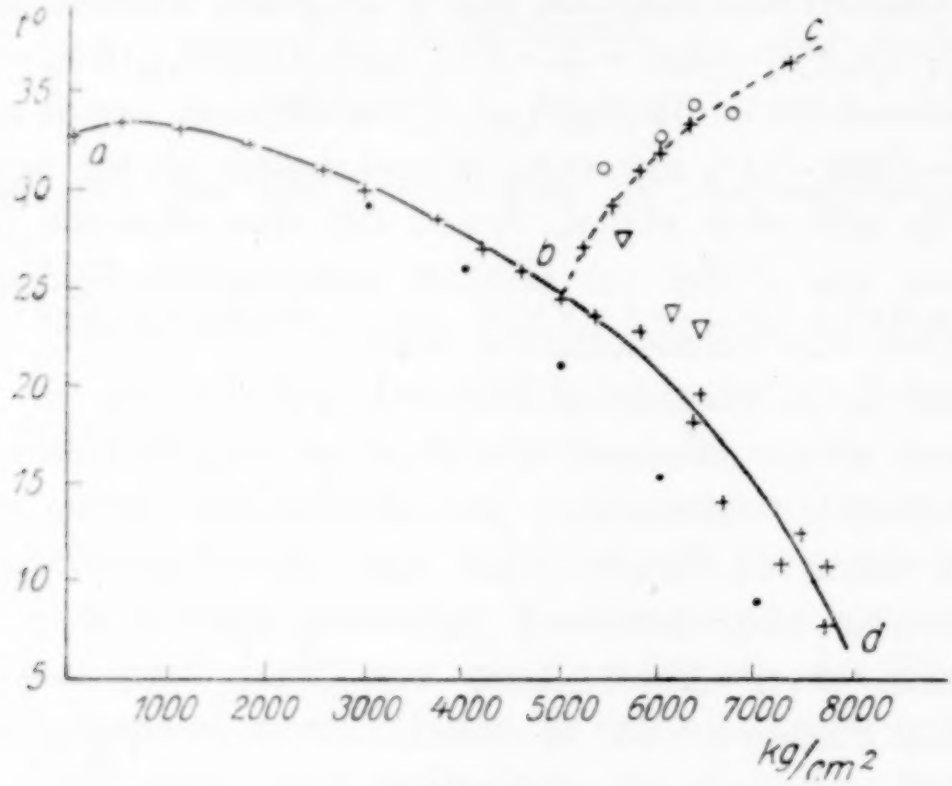


Fig. 2.

schiedenen Verfahren bestimmten Schmelzkurve des Glaubersalzes bis 3000 kg/cm² zusammen. Die Punkte geben die nach der früher angegebenen Formel:

$$t = 32{,}6 + 0{,}000507\,p - 0{,}00000055\,p^2$$

extrapolierten Schmelzdrucke an. Sie liegen bei Drucken über 5000 kg/cm² um etwa 5° tiefer, als die neu von Herrn Dr. G. SIEBEL ausgeführten Bestimmungen ohne Tonumhüllung des Glaubersalzes, (Kreuze Fig. 2), was zum Teil wohl dadurch bedingt ist, daß die Temperatur des Bades, die gemessen wurde, der des Glaubersalzes im Stahlzylinder vorauseilte.

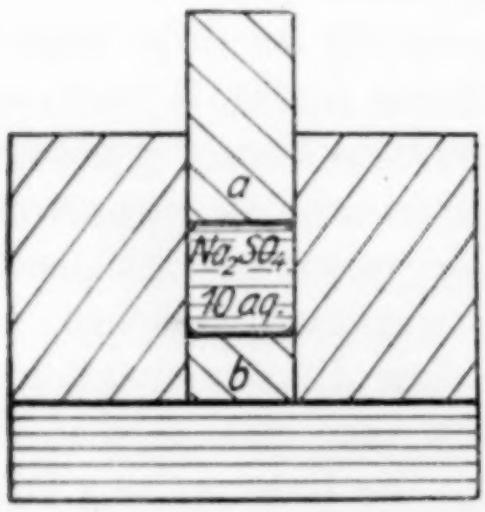


Fig. 3.

Es wurden in die Preßform aus Stahl der Fig. 3 unter dem Stempel a etwa 4—5 g Glaubersalz gebracht und bei konstanter

[1]) G. TAMMANN, Z. phys. Chem. **46** (1903), 818; E. BLOCK, **82** (1913), 429.

Temperatur der Druck gesteigert, bis bei weiterer Drucksteigerung derselbe immer wieder auf einen bestimmten Druck, den Schmelzdruck zurückfiel. Beim Überschreiten dieses Druckes spritzte zuweilen zwischen Kolben und Zylinderwand flüssiges Glaubersalz heraus, das sofort in kleinen Tropfen erstarrte. Als Dichtung der beiden Zylinder *a* und *b* dienten zwei weiche Kupferbleche von 0,5 mm Dicke, die etwas größer als der Querschnitt (1,55 cm^2) der Bohrung waren. Diese bei konstanter Temperatur ermittelten Schmelzdrucke sind in folgender Tabelle in der ersten Spalte verzeichnet.

Tabelle 1.

t^0	*t*-const. p kg/cm^2	t^0	Aus *p-t*-Linien bestimmt p kg/cm^2	t^0	Schicht Salz zwischen Ton p kg/cm^2	t^0	Wie Geller kleiner Kristall in Ton p kg/cm^2
8,0	7730	19,1	6415	23,3	6474	31,0	5400
12,5	7480	22,8	5810	24,0	6175	33,1	6000
14,0	6656	23,6	5360	28,0	5650	34,5	6400
18,0	6320	10,8	7120			34,0	6710

Außerdem wurden auch *p-t*-Linien bestimmt, indem ein gewisser Druck erzeugt und dann die Temperatur des Wasserbades in 10 Minuten um etwa 1° erhöht wurde. Diese Drucke, bei denen infolge des Schmelzens des Glaubersalzes ein Absinken des Druckes eintrat, sind in Spalte 2 der Tabelle wiedergegeben, sie fallen innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen auf den Kurvenzweig *b d*. Die Kurve *a b d* ist also die Schmelzkurve von $Na_2SO_4 \cdot 10\,aq$.

Die mit Dreiecken bezeichneten Punkte, die sich auf eine Glaubersalzschicht von 0,3 cm Höhe zwischen zwei Tonschichten von je 0,8—1 cm Höhe beziehen, liegen um etwa 5° höher als die Kurve *b d* (dritte Spalte der Tabelle). Der Druckabfall tritt also erst bei erhöhter Temperatur ein, weil die Tonschicht über dem Glaubersalz den Druck nicht mehr hydrostatisch leitet, sondern durch sie ein Teil der Drucklinien von der Stahlwand aufgefangen wird. Bettet man wie Geller einen Glaubersalzkristall von etwa 50—60 mm^3 zwischen zwei Tonschichten von je 0,4 cm Höhe, so erhält man die mit Kreisen bezeichneten Punkte, die in der Nähe der Kurven Geller's *b c* liegen (vierte Spalte der Tabelle). Damit ist wohl experimentell erwiesen, daß bei allseitiger Umhüllung eines kleinen Kristalls mit Ton bei Drucken über 5000 kg/cm^2 der Zusammenbruch der Tonhülle nicht zugleich mit seiner Verflüssigung erfolgt, oder daß diese Tonhülle den Druck nicht hydrostatisch leitet, sondern eine gewisse Sperrigkeit besitzt, wodurch ihr Zu-

sammenbruch erst längere Zeit nach der Verflüssigung des Kristalls eintritt, nachdem die Temperatur merklich über den Schmelzpunkt gestiegen ist.

Geller führt für seine Auffassung des Kurvenstückes bc als Schmelzkurve des Glaubersalzes noch eine Reihe von Kontrollversuchen an. Diese Kontrollversuche beweisen aber das Zutreffen seiner Auffassung nicht. Beispielsweise fand er bei 36,5° und 7300 kg/cm² ein Absinken des Druckes und eine große Salzaureole im Ton entsprechend dem Zusammenbruch der Tonhülle um den Kristall, dagegen bei 7500 kg/cm² und 36,0° kein Absinken des Druckes und nur Spuren einer Salzaureole um den eingebetteten Kristall, woraus er schließt, daß ein Schmelzen noch nicht eingetreten ist. Wenn aber der fest zusammengepreßte Ton das flüssige Salz nur wenig aufsaugt, so wird dieses beim Abkühlen wieder kristallisieren, allerdings nicht mehr als ein einheitlicher Kristall, sondern als Kristallitenkonglomerat. Da aber die eingebetteten Kristalle bei Erhöhung des Druckes zerdrückt werden und daher bei ihrer Entfernung aus dem sie umgebenden Ton auch nur Kristallitenkonglomerate gefunden werden, so ist es wohl kaum möglich, aus der Struktur des eingebetteten Salzes Kennzeichen dafür abzuleiten, ob es geschmolzen gewesen ist oder nicht.

Da das Schmelzen des Glaubersalzes beim Pressen desselben ohne Tonumhüllung von 5000—8000 kg/cm² auf der Kurve bd weiter verfolgt werden konnte, so kann das von Geller verfolgte Kurvenstück bc natürlich nicht mehr als Ast dieser Schmelzkurve angesprochen werden.

Längs den Schmelzkurven, auf denen mit wachsendem Druck die Gleichgewichtstemperatur wächst, nimmt Δv mit wachsendem Druck ausnahmslos ab, während die Schmelzwärme R_p entweder nur wenig abnimmt oder sogar wächst. Längs den Schmelzkurven, auf denen mit wachsendem Druck die Gleichgewichtstemperatur sinkt, geht dagegen Δv zu größeren, negativen Werten und R_p nimmt stark ab, weil $R_p = \Delta\varepsilon - p\,\Delta v$ ist, wo die Energiedifferenz $\Delta\varepsilon$ des Kristalls und seiner Schmelze sich nur wenig ändert, die äußere Arbeit $p\,\Delta v$ aber mit wachsendem Druck größere, negative Werte annimmt. Die Schmelzkurven des Eises I, des Wismuts, des $Na_2CrO_4 \cdot 10\,aq$ fallen vom Druck $p = 0$, und für die Schmelzkurven der beiden ersten Stoffe ist sowohl die Abnahme von R_p als auch das Anwachsen der Volumenkontraktion beim Schmelzen mit wachsendem Druck erwiesen. Ganz anologe Verhältnisse sind

auf der Schmelzkurve des Glaubersalzes zu erwarten, doch läßt sich aus den vorliegenden Beobachtungen die Temperatur und der Druck, bei denen $R_p = 0$ wird, nicht mit Sicherheit extrapolieren.

2. Bischofit: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Für dieses Salz hat GELLER eine Schmelzkurve angegeben, die in Fig. 4 durch die Linie $a\,b\,c$ angegeben ist. Eine so starke Krümmung einer Schmelzkurve ist, wie erwähnt, sehr unwahrscheinlich. Da aber die von GELLER bestimmte Schmelzkurve des Glaubersalzes bei Drucken bis 3000 kg/cm² mit der übereinstimmt, die unter bestimmtem hydrostatischen Druck ermittelt wurde, so mußte zur Deutung der von GELLER gefundenen Linie die Schmelzkurve des $MgCl_2 \cdot 6aq$ neu bestimmt werden, wobei als Drucküberträger Quecksilber diente.

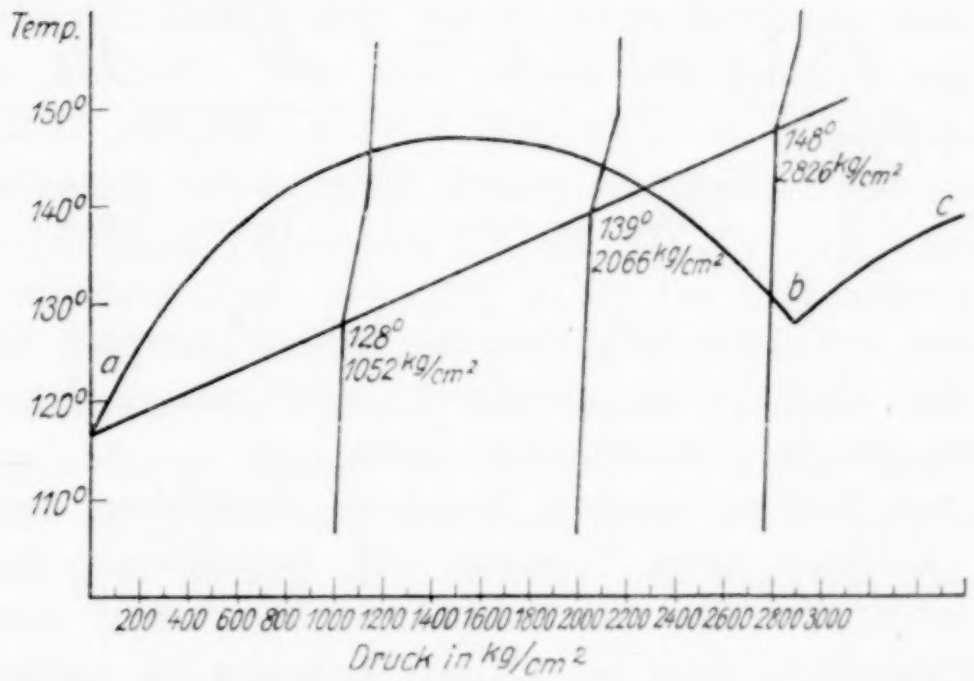


Fig. 4.

3,95 g des Salzes wurden in einem Glasrohr zusammengepreßt und unter Quecksilber in die Mitte eines Stahlrohres gebracht, dessen Verschlußschrauben durch Bleirohrwindungen mit Wasser gekühlt wurden. Ein Thermoelement war an den Stahlzylinder gepreßt. Das Stahlrohr wurde gleichmäßig erhitzt mit einer Geschwindigkeit von 5° pro 30 Minuten. Die Temperatur des Thermoelements eilt der im Innern des Stahlrohrs um 23,0° voraus. Mit Berücksichtigung dieser Korrektion sind in Fig. 4 die p-t-Linien gezeichnet. Der Beschleunigung des Druckanstieges entspricht der Eintritt des Schmelzens, dem zweiten Knick das Ende des Schmelzens. Zeichnet man diese Kurve in einem größerem Maß-

stabe der Druckachse auf, so tritt der Beginn und das Ende des Schmelzens viel deutlicher hervor.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate des Herrn Dr. G. Bätz: die Temperaturen t des Schmelzbeginns und die zu ihnen gehörigen Drucke, die infolge des Schmelzens verursachten Druckerhöhungen Δp, die Kolbenverschiebungen Δs in Zentimeter angegeben. Aus der Formel

$$\Delta v_T = \Delta p \cdot \frac{\Delta s}{\Delta p} \cdot q,$$

wo q den Querschnitt des Kolbens 0,524 cm² angibt, berechnen sich die Volumenänderungen beim Schmelzen von 1 g Salz, die Werte Δv_T und mit ihnen aus den dT/dp-Werten die Schmelzwärmen in cal pro 1 g Salz.

Tabelle 2.

p	t	$\left(\frac{dT}{dp}\right)$	$\Delta s \cdot 100$	Δp	Δv_T	r_p
1	117					
1082	128	0,0104	0,472	60	0,038	34
2066	139	0,0108	0,350	78	0,038	33
2826	148	0,0118		75		

Die neu bestimmte Schmelzkurve verläuft innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung geradlinig, zeigt also bedeutende Abweichungen von der Geller'schen Linie.

Das von Geller benutzte Verfahren: Umhüllung der Kristalle mit Ton, Erhitzen unter Pressung und Beobachtung des Druckabfalles unter Kontrolle der Salzhöfe im Ton, führt also bei erhöhter Temperatur auch bei kleinen Drucken zu nicht richtigen Schmelzpunkten. Wahrscheinlich ist die Neigung des Tons, bei erhöhter Temperatur stärker zu backen, daran schuld. Warum aber oberhalb 2200 kg/cm² Geller zu tiefe Schmelzpunkte gefunden hat, ist nicht zu übersehen.

Es ist sehr zu bedauern, daß das von Geller benutzte Verfahren nicht brauchbar ist, da es den Druckapparat wesentlich vereinfachen würde, wenn es anwendbar wäre.

Göttingen, *Institut für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1929.

Über die indirekte Analyse einer chemisch einheitlichen Phase in einem aus zwei Phasen bestehenden System.[1])

Von Ernst Weitz.

Experimentell bearbeitet von Hellmuth Stamm.

Mit 7 Figuren im Text.

Bei der Untersuchung zersetzlicher Ammoniak-Komplexe waren wir vor die Aufgabe gestellt, aus Lösungen ausgeschiedene Verbindungen zu analysieren, ohne sie von der Mutterlauge zu trennen. In der Literatur finden sich bereits zwei Methoden einer solchen „indirekten Analyse". Die eine, zuerst von Bunge[2]) angegebene, mit der sich hernach A. van Bijlert[3]), G. Bodländer[4]) und W. D. Bancroft[5]) näher befaßt haben, ist in dem Falle anwendbar, wenn von den Komponenten (*A*), (*B*), (*C*) .... des untersuchten Systems wenigstens eine, etwa (*A*), nicht im Bodenkörper enthalten ist: man analysiert dann erstens die Lösung, zweitens ein beliebiges Gemisch von Lösung und festem Produkt; aus der im Gemisch gefundenen Menge des Stoffes (*A*) findet man, wieviel Lösung darin enthalten war, und kann dann die Zusammensetzung des Bodenkörpers einfach als Differenz von Gemisch und Lösung errechnen.

Enthält der Bodenkörper ursprünglich sämtliche Komponenten oder ist seine qualitative Zusammensetzung ungewiß, so kann man den Fall auf den vorher beschriebenen zurückführen dadurch, daß man der Lösung eigens einen Kennstoff zusetzt, der nicht mit in

---

[1]) Vorgetragen am 17. September 1928 in Hamburg auf der Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte.

[2]) Bunge, Lehrbuch der physiol. u. path. Chemie, 2. Aufl., S. 219, zit. nach Bodländer, Fußn. 4.

[3]) A. van Bijlert, Z. phys. Chem. 8 (1891), 344.

[4]) G. Bodländer, Z. phys. Chem. 9 (1892), 730.

[5]) W. D. Bancroft, Zbl. 1902, II, 622 (Journ. of phys. Chem. 6, 178); Bancroft kehrt das Verfahren gleichsam um, indem er von einer analysierten Lösung ausgeht und deren Zusammensetzung wieder untersucht, nachdem Bodenkörper ausgefallen ist.

den Bodenkörper eingeht. In dieser Form ist das Verfahren ganz allgemein anwendbar. Eine Schwierigkeit liegt aber darin, daß es nicht immer leicht ist, einen passenden Kennstoff, der insbesondere auch die Bedingung der leichten Bestimmbarkeit erfüllt, zu finden; außerdem ist zu beachten, daß durch den Zusatz des Kennstoffes das zu untersuchende System in Wirklichkeit verändert wird und daß unter Umständen sogar eine Umwandlung des Bodenkörpers eintreten kann. Sucht man dies dadurch zu vermeiden, daß man die Menge des Kennstoffs möglichst klein macht, so droht wieder die andere Gefahr, daß der Kennstoff nicht mehr gleichmäßig in der Lösung bleibt, sondern — auch an einem kristallisierten Bodenkörper — merklich absorbiert wird, da ja die Adsorption gerade in verdünnten Lösungen relativ am größten ist.[1])

Das zweite bekannte Verfahren ist die sog. Restmethode von SCHREINEMAKERS[2]), die für Systeme von 3 Komponenten anwendbar ist: In einem rechtwinkligen Koordinatensystem werden als Koordinaten die Mengen (g-Mol) der beiden Komponenten (A) und (B), bezogen auf eine bestimmte Menge[3]) des Lösungsmittels, d. h. der dritten Komponente (C), eingetragen. Bedeutet dann Punkt L_1 die Zusammensetzung einer Lösung I, Punkt M_1 die eines Gemisches dieser Lösung mit dem zugehörigen Bodenkörper (S), dessen (noch unbekannte) Zusammensetzung dem Punkt S entsprechen möge, so geht, wie sich leicht beweisen läßt (vgl. l. c.), die Gerade $L_1 M_1$ durch den Punkt S; dasselbe gilt für eine Gerade $L_2 M_2$, wenn L_2 und M_2 zwei analog erhaltene Punkte für eine zweite Lösung (II) bedeuten, die den gleichen Bodenkörper (S) wie Lösung I ausgeschieden enthält; Punkt S ist demnach bestimmt als Schnittpunkt von $L_1 M_1$ und $L_2 M_2$. Genau dieselbe Beziehung gilt übrigens auch, wenn man zur Darstellung des Systems Dreieckskoordinaten anwendet.

Ein Nachteil dieser Methode ist, daß die feste Substanz auf zwei Arten, aus zwei verschieden zusammengesetzten Lösungen, dargestellt werden muß und man sich daher immer erst auf irgendeine Weise davon zu überzeugen hat, ob der Bodenkörper in beiden Fällen der gleiche ist, d. h. ob die Löslichkeitskurve des Stoffes (S) zwischen den beiden Punkten L_1 und L_2 keinen Knick-

[1]) Dies findet seinen Ausdruck in dem bekannten, anfänglich sehr steilen Verlauf der Adsorptions-Isotherme.

[2]) SCHREINEMAKERS, Z. phys. Chem. **11** (1893), 81; s. a. W. MIDDELBERG, l. c. **43** (1903), 307.

[3]) Bei SCHREINEMAKERS im allgemeinen 100 Mol.

punkt aufweist. Wenn das zu analysierende Produkt überhaupt nur aus einer bestimmten Lösung dargestellt werden kann, bzw. nur in einem Präparat (als Ausscheidung in einer Lösung oder Schmelze) gegeben vorliegt, kommt das Verfahren von SCHREINEMAKERS überhaupt nicht in Betracht.

Von dieser Einschränkung frei ist die folgende neue Methode: sie ist dann anwendbar, wenn der aus einer Lösung oder Schmelze ausgeschiedene Bodenkörper eine einheitliche Verbindung ist und die Zahl der Komponenten des Systems mindestens drei beträgt, und gründet sich auf die Tatsache, daß in einem chemischen Individuum die auf g-Atome (bzw. g-Moleküle) umgerechneten Mengen der einzelnen Bestandteile zueinander im Verhältnis von ganzen (meist kleinen) Zahlen stehen, während für den Gehalt der Lösung diese Bedingung natürlich im allgemeinen nicht erfüllt ist. Bestimmt man daher durch Analyse die Zusammensetzung (das Atom- bzw. Molekül-Verhältnis der Komponenten) erstens der Lösung, zweitens eines beliebigen Gemisches von Lösung und festem Produkt, so muß sich aus den gefundenen Daten die Zusammensetzung des Bodenkörpers, der ja von dem Gemisch nach Wegnahme der darin enthaltenen Lösung übrig bleibt, folgendermaßen finden lassen: die im Gemisch gefundenen Mengen der einzelnen Bestandteile werden vermindert um Beträge, die einem gewissen Quantum der Lösung entsprechen, d. h. zueinander in dem durch die Zusammensetzung der Lösung bestimmten Verhältnis stehen; dabei ist dies Quantum so zu wählen, daß die nach der Subtraktion übrig bleibenden Beträge der Komponenten zueinander im Verhältnis von (kleinen) ganzen Zahlen stehen.

Sind also a', b', c' ... die (absoluten oder relativen) Mengen der Bestandteile (A), (B), (C) ... im Gemisch, ferner a, b, c ... die (relativen) Mengen der betr. Stoffe in der Lösung, und λ eine, dem Gewicht der Lösung proportionale, Unbekannte, so handelt es sich darum, für das Gleichungssystem (1) oder (2)

$$(a' - \lambda a) : (b' - \lambda b) : (c' - \lambda c) \ldots = p : q : r \ldots \qquad (1)$$

$$\frac{b' - \lambda b}{a' - \lambda a} = \frac{q}{p}; \quad \frac{c' - \lambda c}{a' - \lambda a} = \frac{r}{p} \ldots \qquad (2)$$

eine Auflösung zu finden, in der p, q, r ... kleine ganze Zahlen sind; dann ist $(A)_p (B)_q (C)_r \ldots$ die gesuchte Zusammensetzung des Bodenkörpers.

Durch Elimination der Unbekannten λ aus den Gleichungen (2) ergibt sich

$$\frac{a'q - b'p}{aq - bp} = \frac{a'r - c'p}{ar - cp}, \tag{3}$$

oder nach Division durch p:

$$p(b'c - bc') + q(ac' - a'c) + r(a'b - ab') = 0. \tag{4}$$

Diese diophantischen Gleichungen (3) oder (4) lassen sich rechnerisch — durch Probieren — lösen, was dadurch erleichtert wird, daß in einem konkreten Falle für die Indices p, q, r . . . meist nur ganz wenige Zahlen in Betracht kommen.

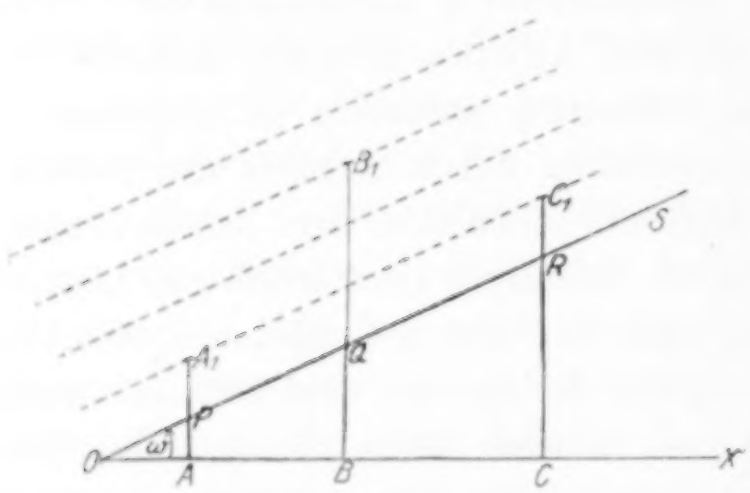


Fig. 1.

Eleganter ist jedoch das folgende geometrische Verfahren, das zunächst für den Fall betrachtet sei, daß die Zahl der Komponenten = 3 ist. In einem rechtwinkligen Koordinatensystem (Fig. 1) konstruieren wir die Punkte A_1, B_1, C_1, deren Abszissen, $OA = a$, $OB = b$, $OC = c$, dem Gehalt der Lösung und deren Ordinaten, $AA_1 = a'$, $BB_1 = b'$ $CC_1 = c'$, dem Gehalt des Gemisches entsprechen. Läßt man dann um den Koordinaten-Anfangspunkt O, von der Lage OX ausgehend, einen Strahl OS, den „subtrahierenden Strahl", sich entgegen dem Uhrzeiger um den variablen Winkel ω drehen, so schneidet er von den Strecken a', b', c', d. h. den im Gemisch gefundenen Mengen der einzelnen Bestandteile, Beträge ab, die sich zueinander verhalten wie $a:b:c$, d. h. wie die in der Lösung enthaltenen Mengen der betr. Komponenten; der Strahl OS führt also die durch die linke Seite der Gleichung (1) gestellte Forderung aus. Es handelt sich dann nur noch darum, festzustellen, bei welchem Winkel ω des subtrahierenden Strahls die übrig bleibenden Streckenstücke $(a' - \lambda a)$, $(b' - \lambda b)$, $(c' - \lambda c)$, wo also $\lambda = \operatorname{tg} \omega$ ist, in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander stehen.

Dies ließe sich so ausführen, daß man an den Strahl OS Gitter von äquidistanten parallelen Linien, etwa auf Glasplatten aufgezeichnet, anlegt und darauf achtet, bei welcher Lage von OS die Punkte A_1, B_1, C_1 gleichzeitig auf irgendeine der Parallelen

fallen. Kommen, wie es in der Fig. 1 zutrifft, zwei Punkte auf dieselbe Parallele zu liegen, so heißt das, die Indices der betr. beiden Komponenten sind einander gleich. Wenn alle drei Indices einander gleich sind, so liegen die drei Punkte A_1, B_1, C_1 auf einer Geraden, und ihr parallel läuft der subtrahierende Strahl. Da dieser Fall im allgemeinen nicht eintritt (s. aber w. u.) und da andererseits, auch wenn OS die richtige Lage hat, immer nur ein Gitter von ganz bestimmtem[1]) Abstand kommensurabel mit den in Betracht kommenden Strecken (nämlich mit den Abständen der Punkte A_1, B_1, C_1 von der Geraden OS) sein wird, so wäre ein ganzes System[2]) von Gittern nötig, was für die praktische Anwendung sehr unbequem wäre.

Man verfährt daher besser folgendermaßen (Fig. 2): Nachdem die Punkte A_1, B_1, C_1[3]) mit dem Koordinaten-Anfangspunkt O verbunden sind, zeichnet man auf den Strecken OA_1, OB_1, OC_1 die Teilpunkte A_2, A_3, A_4..., B_2, B_3..., C_2, C_3... ein, die, von O aus gerechnet, auf diesen Strecken $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$... ihres Betrages abteilen, so daß also z. B. jeder Punkt A_n definiert ist durch die Gleichung $OA_1 = n \cdot OA_n$. Da alle Punkte A_n auf der Strecke OA_1, der (A)-„Leitstrecke“ liegen (das analoge gilt für alle Punkte B_n und C_n), so genügt es, die Punkte in der Figur nur durch ihre Indices 2, 3, 4 . . . zu bezeichnen. Nun gilt es, etwa durch Anlegen eines Lineals, drei Punkte A_p, B_q, C_r mit möglichst kleinen Indices p, q, r zu finden, die auf einer Geraden, der „Kollineations“-Geraden liegen; dann ist $(A)_p(B)_q(C)_r$ die gesuchte Zusammensetzung des Bodenkörpers. (In der Figur ist $p = 2$, $q = 5$, $r = 3$.)

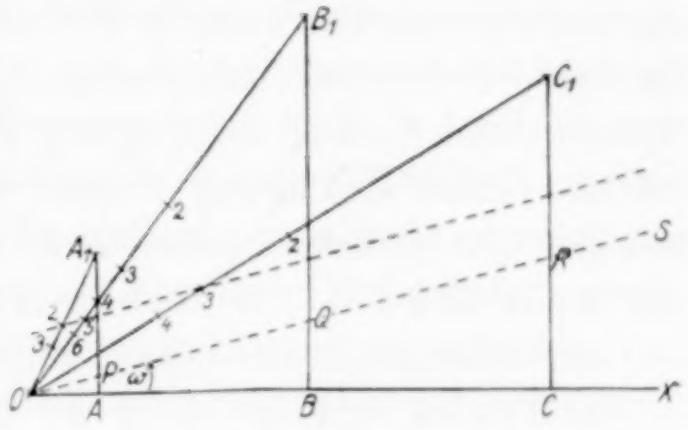


Fig. 2.

Zum Beweis ziehen wir noch durch O parallel zur Kollineations-Geraden den Strahl OS, der die Ordinate AA_1 in P, BB_1 in Q,

[1]) Natürlich auch von 2, 3 . . . n mal kleinerem Abstand.

[2]) Durch Einspannen von äquidistanten parallelen Fäden in einem rechteckigen Rahmen, der sich zu einem beliebig schiefen Parallelogramm verbiegen läßt, könnte man sich ein Gitter von beliebig veränderlichem Abstand konstruieren.

[3]) Die Lage dieser Punkte ist jetzt anders angenommen als in Fig. 1.

CC_1 in R schneiden möge.[1]) Dann ist OS der subtrahierende Strahl, und A_1P, B_1Q, C_1R sind die Strecken, die von den Ordinaten a', b', c' übrig bleiben, nachdem der Strahl OS sie verkürzt hat um Stücke, die sich zueinander verhalten wie die Abszissen a, b, c; ferner übersieht man ohne weiteres, daß die drei Stücke A_1P, B_1Q, C_1R sich zueinander verhalten wie die kleinen ganzen Zahlen p, q, r (d. h. in der Fig. 2 wie 2 : 5 : 3). Einen anderen, algebraischen Beweis siehe w. u.

Der angegebenen Konstruktion, die eine geometrische Auflösung der Gleichungen (1) oder (2) darstellt (der Wert von $\lambda = \operatorname{tg}\omega$ läßt sich aus der Figur entnehmen), liegt die folgende chemische Überlegung zugrunde: Wie oben bemerkt, würden die drei Punkte A_1, B_1, C_1, deren Abszissen bzw. Ordinaten dem Gehalt der Lösung bzw. des Gemisches entsprechen, dann auf einer Geraden liegen, wenn in der Formel $(A)_p\,(B)_q\,(C)_r$ die Indices p, q, r einander gleich wären. Diese Bedingung können wir nun schaffen, indem wir, statt mit den einfachen Atomen bzw. Molekülen (A), (B), (C) zu rechnen, die mehr-(2-, 3- . . . n-)fachen Atome bzw. Moleküle als Einheiten benutzen, d. h. indem wir die Formel $(A)_p\,(B)_q\,(C)_r$ umbilden in das Symbol $(pA)\,(qB)\,(rC)$, wo sämtliche Indices $= 1$ sind. Die Maßzahlen a, b, c, a', b', c' (Gehalt der Lösung bzw. des Gemisches) müssen dann natürlich verkleinert werden, entsprechend der Vergrößerung der Bezugseinheiten, d. h. in unserer Figur 2 treten an die Stelle von A_1 bzw. B_1 bzw. C_1 die Punkte A_2, A_3 . . . bzw. B_2, B_3 . . . bzw. C_2, C_3 . . ., deren Koordinaten nur $^1/_2$, $^1/_3$ . . . so groß sind wie die der entsprechenden Punkte mit dem Index 1. Um zu finden, welche Vielfachen man als die neuen Einheiten zu wählen hat, damit in der neuen Formel alle Indices $= 1$ werden, ist es dann nur nötig festzustellen, welche drei Punkte A_p, B_q, C_r auf einer Geraden liegen.

Der kleinste Winkel ω, den der subtrahierende Strahl OS mit der X-Achse bilden kann, ist $= 0$; in diesem Falle würde das „Gemisch“ in Wirklichkeit überhaupt keine Lösung enthalten. Die obere Grenze für $\sphericalangle\omega$ ist die, bei welcher der Strahl OS mit einer der Leitstrecken OA_1, OB_1 oder OC_1 — und zwar mit derjenigen, die den kleinsten Winkel mit OX einschließt — zusammenfällt. Trifft dies etwa für die Leitstrecke OC_1 zu, so schneidet der subtrahierende Strahl die Ordinate CC_1 in ihrem ganzen Betrag weg; das bedeutet,

[1]) Für die praktische Anwendung ist die Einziehung von OS unnötig.

der Bodenkörper enthält die zugehörige Komponente (C) überhaupt nicht. Die Kollineations-Gerade, die immer dem subtrahierenden Strahl parallel läuft, ist in diesem Falle der betr. Leitstrecke parallel oder trifft deren Verlängerung im unendlich fernen Punkte C_0.[1])

Die drei Punkte, die der Zusammensetzung des Bodenkörpers entsprechen, liegen natürlich nur dann scharf und eindeutig auf einer Geraden, wenn die Fehler bei der Analyse der Lösung und des Gemisches klein sind; besonders wichtig, und z. B. bei Anwesenheit einer flüchtigen Komponente nicht immer leicht auszuführen, ist die einwandfreie Probe-Entnahme.

Andererseits kann gelegentlich auch eine annähernde Kollineation „zufällig" eintreten, d. h. für drei Punkte A_x, B_y, C_z, die gar nicht einem bestimmten Bodenkörper, sondern einem Gemisch entsprechen. Genau ganzzahlig kann allerdings das Komponenten-Verhältnis in einem Gemisch überhaupt nur dann sein, wenn auch in der Lösung die Bestandteile in einem ganzzahligen[2]) Mengen-Verhältnis zueinander stehen; für diesen Fall ist die Methode eben nicht anwendbar, und man wird dann versuchen müssen, den betr. Bodenkörper auch aus einer etwas anders zusammengesetzten Lösung zu erhalten.

Manchmal läßt sich eine solche bei der Auswahl der drei kollineierenden Punkte bestehende Unsicherheit dadurch beheben, daß man von demselben Präparat, dem die ersten Analysen-Proben (Lösung und Gemisch) entnommen sind, ein zweites Gemisch, das relativ weniger Lösung enthält[3]), analysiert und nun die angegebene

---

[1]) Überhaupt können wir uns die Teilpunkte auch auf der Verlängerung einer Leitstrecke (in der Richtung vom Koordinaten-Anfangspunkt weg) beliebig fortgesetzt denken; wenn z. B. in einer als $(A)_p\,(B)_q\,(C)_r$ formulierten Verbindung ein Index, etwa der von (C), ein echter Bruch, $^1/_2$ oder $^1/_3 \ldots {}^1/_n$, mit dem Zähler 1 ist (die Formel wäre dann korrekterweise mit dem betr. Nenner zu multiplizieren, damit nur ganzzahlige Indices da sind), so schneidet die durch die Punkte A_p und B_q gehende Kollineations-Gerade die Verlängerung von OC_1 über C_1 hinaus in einem Punkte $C_{1/2}$ oder $C_{1/3} \ldots C_{1/n}$, der vom Koordinaten-Anfangspunkt 2 oder 3 . . . n mal so weit entfernt ist wie Punkt C_1. Auch für die außerhalb liegenden Teilpunkte gilt also die alte Beziehung $OC_1 = n \cdot OC_n$.

[2]) Je mehr das Verhältnis der Komponenten in der Lösung sich einem ganzzahligen nähert, um so größer ist die Möglichkeit solcher „zufälligen" Kollineationen, besonders wenn etwa auch noch die Analysen ungenau sind.

[3]) Überhaupt ist es immer empfehlenswert, die Menge der Lösung im Gemisch nicht allzu groß zu nehmen, da sonst die Leitlinien zu eng aufeinander rücken und die Zeichnung weniger deutlich wird; außerdem würden in diesem Falle selbst relativ kleine Analysenfehler sehr störend wirken.

Konstruktion mit den neuen Werten a', b', c' wiederholt. Da die Abszissen a, b, c die gleichen sind wie vorher (die Lösung ist ja dieselbe geblieben), benutzt man vorteilhaft die alte Figur und trägt der Übersichtlichkeit halber die neuen Ordinaten a', b', c' nach der negativen Richtung der X-Achse auf, führt also die ganze Konstruktion im 4. statt im 1. Quadranten aus. Der subtrahierende Strahl ist dann natürlich von der Lage OX aus im Sinne des Uhrzeigers zu drehen.

Wie aus Beispiel 2 (Fig. 4) ersichtlich, kann bei einer solchen Wiederholung der Konstruktion u. U. eine Kombination von (nahezu kollineierenden) Teilpunkten auch dadurch ausgeschlossen werden, daß sie einen verbotenen, nämlich negativen, Neigungswinkel des subtrahierenden Strahls erfordern würde. Im übrigen muß aber beachtet werden, daß, wenn im einen Quadranten irgend drei Punkte A_h, B_i, C_k (wo die Indices auch gebrochene Zahlen sein können) auf einer Geraden liegen, die gleichnamigen Punkte A_h, B_i, C_k auch im anderen Quadranten kollineieren[1]); es kann aber wenigstens erreicht werden, daß drei Teilpunkte, die im 1. Quadranten eine annähernde (zufällige) Kollineation zeigen, im 4. Quadranten deutlicher von der geradlinigen Anordnung abweichen.

Um eine wirklich neue Zuordnung aller kollineierenden Punkte (mit beliebigem, auch gebrochenem Index) zu erhalten, müßte man den (gleichen) Bodenkörper noch aus einer anders zusammengesetzten Lösung darstellen, wiederum die Lösung und ein Gemisch von Lösung und Festem analysieren und mit den so gewonnenen Werten eine zweite Konstruktion ausführen.[2]) Dann gäbe es nur noch die eine, durch die Zusammensetzung des Bodenkörpers gegebene, Kombination von Punkten, nämlich A_p, B_q, C_r,

[1]) Zwischen den beiden Strahlenbüscheln, die in den beiden Quadranten jeweils durch den subtrahierenden Strahl und die drei Leitlinien samt den darauf liegenden (ganzzahligen oder gebrochenen) Teilpunkten gebildet werden, bestehen nämlich sehr enge Beziehungen: gleich benannte — durch die Gleichung $OA_1 = n \cdot OA_n$ definierte — Teilpunkte haben den gleichen Abszissenwert (vgl. Fig. 4, in welcher der subtrahierende Strahl mit einer der Leitlinien zusammenfällt), und ihre — vom zugehörigen subtrahierenden Strahl, nicht von der X-Achse, an gerechneten — Ordinatenwerte stehen zueinander in einem konstanten Verhältnis. Das eine Strahlenbüschel ist also eine affine Abbildung des anderen.

[2]) Der Kürze halber ist diese zweite Zeichnung hier nicht wiedergegeben.

bzw. richtiger nur noch das eine Index-Verhältnis[1]) $p:q:r$, dem sowohl in der alten wie auch in der neuen Konstruktion drei kollineierende Punkte entsprechen. Dem Schneiden der beiden Geraden L_1M_1 und L_2M_2 im Punkte S bei der Methode von SCHREINEMAKERS (s. o.) entspräche also hier das Überschneiden der beiden Zahlenreihen, die man für die Indices (bzw. das Index-Verhältnis $h:i:k$) der ganzen Schar von kollineierenden Punkten A_h, B_i, C_k in den beiden Zeichnungen erhält. Die Ganzzahligkeit der Indices ist in diesem Falle, wo die Substanz als Bodenkörper von zwei verschiedenen Lösungen vorliegt, als Kriterium nicht mehr nötig, sie ist aber, sofern es sich um ein einheitliches Produkt handelt, natürlich von selbst erfüllt.

Umgekehrt kann man das Kriterium des ganzzahligen Komponenten-Verhältnisses dazu benutzen, die Konstruktion von SCHREINEMAKERS so zu modifizieren, daß sie — wenigstens grundsätzlich — auch in dem Falle anwendbar ist, wenn das (chemisch einheitliche) feste Produkt nur als Bodenkörper einer einzigen Lösung vorliegt. Durch die Analyse der Lösung und eines Gemisches erhält man zunächst wiederum eine Gerade $L_1\,M_1$, auf der der Punkt S liegen muß; der zweite geometrische Ort für S sind alle Punkte S_{I}, S_{II}, $S_{\text{III}}\ldots$, die der Zusammensetzung sämtlicher in Frage kommenden Verbindungen entsprechen. Die Gerade $L_1\,M_1$ muß dann durch denjenigen von diesen Punkten gehen, der dem tatsächlich vorliegenden Bodenkörper entspricht.

Bisher war angenommen, daß die Zahl der Komponenten 3 beträgt. Ist deren Zahl größer, so läßt sich die Konstruktion ganz analog ausführen; dann sind entsprechend mehr Leitlinien vorhanden sowie Punkte A_p, B_q, C_r, $D_s\ldots$, die auf einer Geraden liegen müssen. Bei der Auswahl dieser (vier und mehr) Punkte genügt es, zunächst auf die Kollineation von nur dreien zu achten; die weiteren Teilpunkte (auf der 4. usw. Leitlinie) werden dann von selbst mit auf die durch die drei ersten bestimmte Gerade fallen.

Ist das untersuchte System nur aus zwei Komponenten aufgebaut, so ist das beschriebene geometrische Verfahren (ebenso wie die

[1]) Die Zusammensetzung der Verbindung ist schon durch das Verhältnis der Indices, nicht erst durch deren absoluten Wert bestimmt. Wenn drei Punkte A_h, B_i, C_k auf einer Geraden liegen, so gilt das gleiche für irgend drei andere Punkte A_{nh}, B_{ni}, C_{nk} mit gleichem Verhältnis der Indices; alle diese Geraden sind einander parallel, entsprechen also demselben subtrahierenden Strahl.

Restmethode von SCHREINEMAKERS) nicht anwendbar; denn durch irgend zwei Punkte A_h und B_i läßt sich immer eine Gerade legen. Zu demselben Ergebnis führt natürlich auch die algebraische Behandlung der Aufgabe; die Bedingungsgleichnng (1) oder (2) nimmt dann die einfache Form (2a) an:

$$\frac{b' - \lambda b}{a' - \lambda a} = \frac{q}{p}; \tag{2a}$$

setzt man hier für p und q irgendwelche beliebige Werte ein, so läßt sich die Gleichung immer nach der Unbekannten λ auflösen, eine Auswahl der Koeffizienten p und q ist also nicht möglich.

Für ein System mit 3 Komponenten[1]) hingegen erhält man 2 Bedingungsgleichungen (2):

$$\frac{b' - \lambda b}{a' - \lambda a} = \frac{q}{p}; \qquad \frac{c' - \lambda c}{a' - \lambda a} = \frac{r}{p}; \tag{2}$$

wenn hier p, q und r gegebene Zahlen sind, so bestehen also für die eine Unbekannte λ zwei Gleichungen; diese geben nur dann eine Lösung, wenn zwischen den Werten p, q und r ganz bestimmte Beziehungen bestehen.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die neue Methode nicht nur für den betrachteten Fall, des aus einer Lösung ausgeschiedenen festen Bodenkörpers, in Frage kommt, sondern ganz allgemein anwendbar ist zur indirekten Analyse einer chemisch einheitlichen, festen, flüssigen oder gasförmigen Phase I, die vorliegt im Gemisch[2]) mit irgendeiner anderen — festen, flüssigen oder gasförmigen, in sich kohärenten oder nicht kohärenten, chemisch nicht einheitlichen — Phase II, sofern deren Zusammensetzung bekannt oder bestimmbar[3]) ist; außer den Suspensionen sind also auch binäre feste Gemische, Emulsionen, Schäume und Nebel der Analyse zugänglich.

Das Verfahren wird vielleicht gelegentlich für die Untersuchung von Mineraleinschlüssen in einer glasigen Grundmasse brauchbar sein; für die Analyse von Legierungen hingegen wird es seltener in Betracht kommen, da hier fast immer Bildung von Mischkristallen eintritt.

[1]) Allgemein führen n Komponenten zu $(n - 1)$ Gleichungen.

[2]) Es ist nicht nötig, daß das Gemisch gleichmäßig ist.

[3]) Dies setzt also voraus, daß es möglich ist, die reine Phase II, ohne Gehalt an Phase I, zu isolieren.

Über die praktische Anwendbarkeit der neuen Methode geben die weiter unten folgenden Beispiele (mit zugehörigen Zeichnungen) Aufschluß.

Bei der Ausführung der Zeichnungen sind die sog. Millimeter- oder Koordinaten-Papiere untauglich, da die Linien zu unscharf und die Maße oft ungenau sind. Als Werkzeuge genügen ein gutes, in halbe Millimeter geteiltes, 30 cm langes Lineal und ein Zeichendreieck mit genau rechtem Winkel; auch die Bestimmung der Teilpunkte auf den Leitstrecken geschieht mittels des Lineals, ohne Zirkel. Die Größe der Zeichnung ist möglichst so zu wählen, daß die relative Genauigkeit der aufgetragenen Strecken mindestens so groß ist wie die der Analysenwerte, wobei allerdings Grenzen gesetzt sind durch die Gesamtgröße[1]) der Zeichnung, die normalerweise etwa 15 × 20 (maximal 20 × 30) cm betragen wird. Da es sich bei der Zusammensetzung der Lösung und des Gemisches nur um Verhältniszahlen handelt, kann der Maßstab für die Abszissen- und für die Ordinatenwerte natürlich ganz verschieden gewählt werden, wie es für die Deutlichkeit der Zeichnung gerade am vorteilhaftesten ist. Bei der Auswahl der kollineierenden Punkte ist streng zu prüfen, welchen relativen Fehler man begeht (d. h. welchen evtl. Analysenfehler man zuläßt), wenn die Kollineationsgerade irgendeinen Teilpunkt nicht genau trifft.

Das Ergebnis der Zeichnung läßt sich leicht rechnerisch nachprüfen; denn wenn die drei Punkte A_p, B_q, C_r auf einer Geraden liegen, so müssen die Koordinaten irgendeines von diesen drei Punkten die Gleichung der durch die beiden andern Punkte bestimmten Geraden erfüllen. Setzen wir daher in die bekannte Gleichung (5):

$$\frac{y - y_1}{x - x_1} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \tag{5}$$

für fünf von den sechs Größen $x_1 = a/p$, $y_1 = a'/p$, $x_2 = b/q$, $y_2 = b'/q$, $x = c/r$, $y = c'/r$ die Zahlenwerte ein, so muß die Auflösung der Gleichung eine Zahl ergeben, die mit der sechsten Größe innerhalb der durch die Analysenfehler erlaubten Abweichung übereinstimmt.

Man kann die Gleichung (5) auch benutzen zur Feststellung, wie weit der Index irgendeiner Komponente von der angenommenen ganzen Zahl abweicht, wenn man für die Indices der anderen Kom-

[1]) Die beigefügten Figuren sind verkleinerte Wiedergaben der Originalzeichnungen.

ponenten bestimmte ganze Zahlen eingesetzt hat. Um z. B. zu p und q den aus den Analysendaten genau sich ergebenden Wert von r zu finden, setzt man die Ausdrücke, die die Zahl r enthalten, in die Gleichung (5) ein und löst nach r auf[1]):

$$\frac{\frac{c'}{r} - y_1}{\frac{c}{r} - x_1} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1},$$

$$r = \frac{c'(x_2 - x_1) - c(y_2 - y_1)}{x_2 y_1 - x_1 y_2}. \tag{6}$$

Liegt einer der 3 Punkte, etwa C_r, im Unendlichen, ist also die Komponente (C) in der zu analysierenden Phase nicht enthalten, so nimmt die Gleichung (5) die Form (7)

$$\frac{y}{x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \tag{7}$$

an, da die endlichen Werte x_1 und y_1 gegenüber den unendlichen x und y verschwinden. Der Quotient y/x bedeutet den Tangens des Neigungswinkels der (C)-Leitlinie und hat den endlichen Wert c'/c. Die weitere Auswertung kann ganz ähnlich wie bei Gleichung (5) erfolgen.

Der allgemeine Ausdruck dafür, daß die drei Punkte A_p, B_q, C_r auf einer Geraden liegen, ist die Gleichung (8):

$$\frac{\frac{c'}{r} - \frac{a'}{p}}{\frac{c}{r} - \frac{a}{p}} = \frac{\frac{b'}{q} - \frac{a'}{p}}{\frac{b}{q} - \frac{a}{p}}, \tag{8}$$

$$\frac{c'p - a'r}{cp - ar} = \frac{b'p - a'q}{bp - aq}. \tag{8a}$$

Die daraus durch einfache Umformung hervorgehende Gleichung (8a) ist identisch mit der aus den Bedingungsgleichungen (1) oder (2) nach Elimination von λ erhaltenen Gleichung (3); damit ist ein neuer, und zwar algebraischer Beweis für die Richtigkeit der angegebenen geometrischen Lösung unserer Aufgabe erbracht.

Beispiele.

I. System: $AgNO_3$, NH_3, H_2O.

Das Präparat war dargestellt durch Sättigen von wäßriger $AgNO_3$-Lösung mit NH_3-Gas von 1 Atm. bei 15,5°; der Bodenkörper

[1]) Für die numerische Auswertung vgl. Beispiel IV und V.

bestand aus groben, eine Spur grau gefärbten Prismen. Für die Analysen wurde, auch in Beispiel II und III, Ag nach VOLHARD bestimmt, und Gesamt-NH_3 — nach vorausgegangener Destillation — titriert.

1. 4,2698 g Lösung enth. 0,6086 g $AgNO_3$, 1,4945 g NH_3 und (als Differenz) 2,1667 g H_2O.

2. 3,5767 g Gemisch enth. 1,7668 g $AgNO_3$, 1,0260 g NH_3 und (als Differenz) 0,7839 g H_2O.

Mol-Verhältnis $AgNO_3 : NH_3 : H_2O$ 1. in der Lösung 1,0:24,5:33,6,
2. im Gemisch 1,00:5,79:4,18.

In der Zeichnung (Fig. 3) sind als Abszissen die in der Lösung, als Ordinaten die im Gemisch enthaltenen Mengen (Mol-Verhältniszahlen) von $AgNO_3$, NH_3 und H_2O aufgetragen. Die früher als A_1, B_1, C_1 bezeichneten Punkte sind der Einfachheit und Übersichtlichkeit halber — ebenso auch in den anderen Beispielen — durch das Symbol der betr. Komponente bezeichnet unter Weglassen des Index 1, die Teilpunkte einfach wieder durch 2, 3, 4 ....

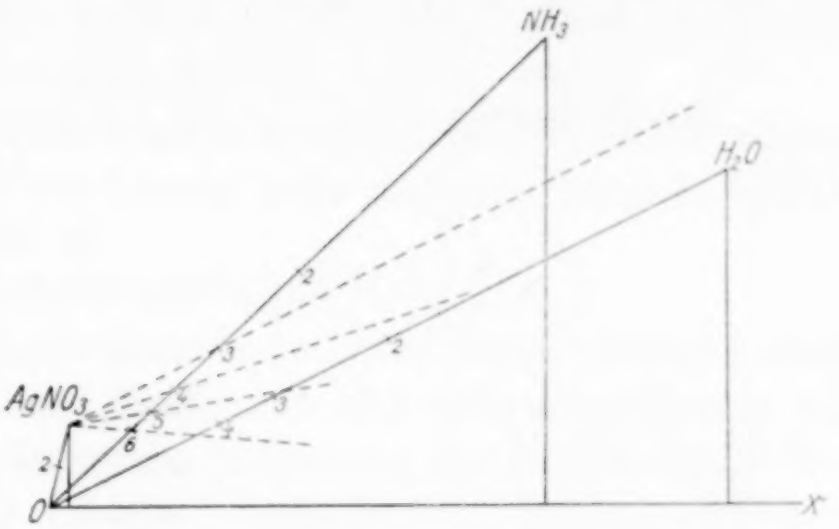


Fig. 3.

Wie man sieht, ist das Verhältnis $Ag : NH_3 = 1 : 2$ ausgeschlossen, da die Linie $(AgNO_3)_1 - (NH_3)_2$ mit der X-Achse einen größeren Winkel einschließen würde als die (H_2O)-Leitstrecke. Ebenso ist der Wert $Ag : NH_3 = 1 : 6$ ausgeschlossen, da der subtrahierende Strahl dann mit der X-Achse einen negativen Winkel bilden würde. Die Linie $(AgNO_3)_1 - (NH_3)_3$ geht genau parallel der (H_2O)-Leitlinie; also enthält der Bodenkörper kein H_2O und hat die Zusammensetzung $AgNO_3 \cdot 3NH_3$. Dieses Triammin-silbernitrat ist bereits bekannt, bisher aber nur auf trocknem Wege dargestellt. Die Linie $(AgNO_3)_1 - (NH_3)_4$ trifft die (H_2O)-Leitstrecke nicht in einem Teilpunkt, hingegen weichen die Punkte $(AgNO_3)_1$, $(NH_3)_5$ und $(H_2O)_3$ nicht sehr von einer Geraden ab; es handelt sich jedoch hier um eine zufällige, übrigens auch nur annähernde Kollineation, die bei anderer Zusammensetzung der Lösung nicht auftritt und außerdem zu einem komplexchemisch unmöglichen Resultat führen würde.

II. System: $Ag_2C_2O_4$, NH_3, H_2O.

Dargestellt durch Sättigen der Suspension von $Ag_2C_2O_4$ in Wasser bei 16° mit NH_3 von Atm.-Druck: feinere Kristalle. Hier wurden von dem gleichen Präparat zwei verschiedene Gemische untersucht; das zweite enthielt mehr Lösung als das erste.

1. 7,8166 g Lösung enth. 0,660 g $Ag_2C_2O_4$, 2,684 g NH_3 und 4,473 g H_2O.

Mol-Verhältnis $Ag_2C_2O_4 : NH_3 : H_2O = 1{,}00 : 72{,}56 : 114{,}32$.

2a. 4,1118 g Gemisch enth. 2,403 g $Ag_2C_2O_4$, 0,958 g NH_3 und 0,751 g H_2O;

2b. 1,8272 g Gemisch enth. 1,334 g $Ag_2C_2O_4$, 0,368 NH_3 und 0,125 g H_2O.

Mol-Verhältnis $Ag_2C_2O_4 : NH_3 : H_2O$ a) 1,00 : 7,11 : 5,27,
b) 1,00 : 4,92 : 1,58.

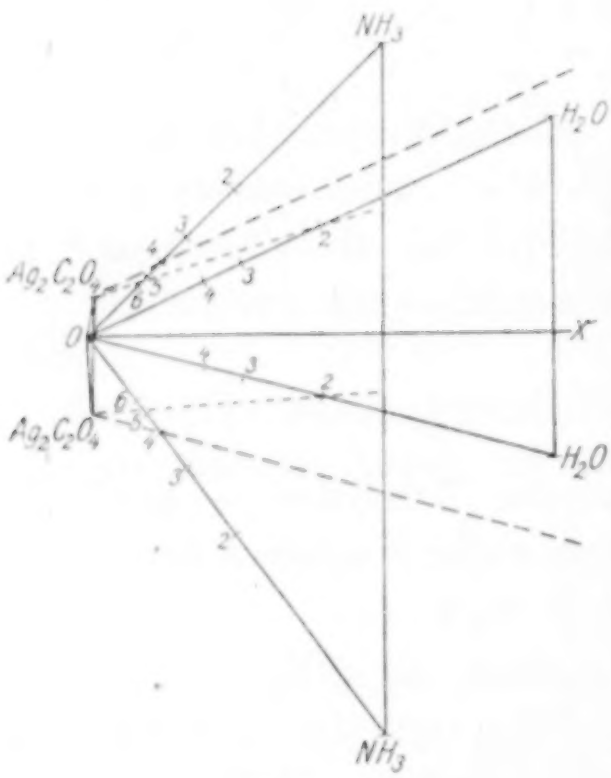


Fig. 4.

In der Zeichnung (Fig. 4) sind die Werte des ersten Gemisches (a) nach oben, die des zweiten (b) nach unten aufgetragen; die Abszissen-Werte sind beidemal dieselben. Wie man sieht, geht in beiden Hälften der Zeichnung die Linie $(Ag_2C_2O_4)_1 - (NH_3)_4$ parallel der (H_2O)-Leitlinie; der Bodenkörper ist also wasserfrei und hat die Zusammensetzung $Ag_2C_2O_4 \cdot 4NH_3$ oder $[Ag(NH_3)_2]_2C_2O_4$. Dieses Diammin-silber-oxalat ist sowohl aus Lösung wie auf trocknem Wege bereits dargestellt.

In der oberen Hälfte der Figur erscheint der Wert $Ag_2C_2O_4 \cdot 5NH_3 \cdot 2H_2O$ nicht ganz unmöglich; daß es sich aber hier wieder um eine zufällige (annähernde) Kollineation handelt, ergibt sich aus der unteren Hälfte, wo die betr. drei Punkte noch mehr von einer Geraden abweichen und außerdem die Linie $(Ag_2C_2O_4)_1 - (H_2O)_2$ einem negativen Winkel des subtrahierenden Strahles entspräche.

III. System: $AgClO_4$, NH_3, H_2O.

Lösung von $AgClO_4$ bei 16° mit NH_3 von Atm.-Druck gesättigt; grobe Kristalle. Auch hier wurden zwei verschiedene Gemische (vom gleichen Präparat) analysiert.

1. 7,6830 g Lösung enth. 0,741 g $AgClO_4$, 2,761 g NH_3 und 4,181 g H_2O.

Mol-Verhältnis $AgClO_4 : NH_3 : H_2O = 1{,}00 : 45{,}39 : 64{,}98$.

2a. 1,8340 g Gemisch enth. 1,200 g $AgClO_4$, 0,420 g NH_3 und 0,214 g H_2O.

2b. 3,7464 g Gemisch enth. 1,951 g $AgClO_4$, 0,981 g NH_3 und 0,814 g H_2O.

Mol-Verhältnis $AgClO_4 : NH_3 : H_2O$ a) $1{,}00 : 4{,}26 : 2{,}05$,
b) $1{,}00 : 6{,}12 : 4{,}80$.

Führt man die — der Kürze halber hier nicht wiedergegebene — Zeichnung in der gleichen Weise wie in Beispiel II aus, so kommt man beidemal zu der Zusammensetzung $AgClO_4 \cdot 3NH_3$.

Dieses Triammin-silberperchlorat ist bisher nur auf trocknem Wege dargestellt worden, aus Lösung hatte man das Diammin $AgClO_4 \cdot 2NH_3$ erhalten.[1])

IV. System: $ZnCl_2$, HCl, H_2O.

Die Substanz wurde dargestellt bei $+5^0$ durch Sättigen einer konz. wäßrigen Lösung von $ZnCl_2$ mit HCl-Gas unter Zusatz von einigen Stangen reinen Zinks zur Steigerung der Konzentration des $ZnCl_2$; der Bodenkörper bildete langgestreckte, farblose Kristalle. Für die Analysen wurde Zn als ZnO und Gesamt-Cl (durch Titration) bestimmt.

1. 3,568 g Lösung enth. 1,963 g $ZnCl_2$, 0,715 g HCl und 0,890 g H_2O.

Mol-Verhältnis $ZnCl_2 : HCl : H_2O = 1{,}00 : 1{,}36 : 3{,}43$.

2. 4,445 g Gemisch enth. 2,633 g $ZnCl_2$, 0,841 g HCl und 0,971 g H_2O.

Mol-Verhältnis $ZnCl_2 : HCl : H_2O = 1{,}00 : 1{,}19 : 2{,}79$.

In der Zeichnung (Fig. 5) liegen die drei Leitlinien ziemlich nahe beieinander, da die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten in der Lösung und im Gemisch nicht sehr voneinander verschieden sind. Wie ersichtlich, besteht eine ganz scharfe Kollineation der Punkte $(ZnCl_2)_1$, $(HCl)_1$ und $(H_2O)_2$ — natürlich liegen dann auch die Punkte $(ZnCl_2)_2$,

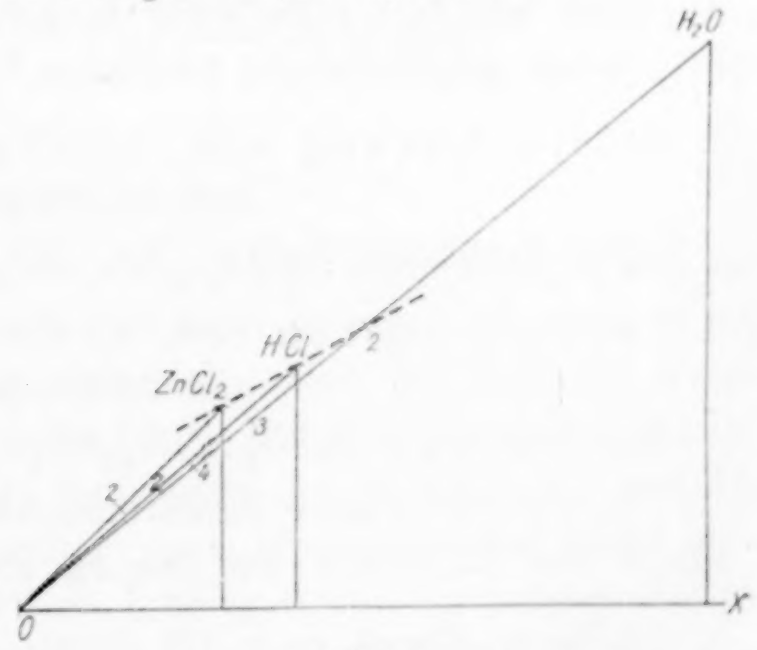


Fig. 5.

[1]) Bruni, Zbl. **1916**, II, 639.

$(HCl)_2$ und $(H_2O)_4$ auf einer Geraden —; also hat der Bodenkörper die Zusammensetzung $ZnCl_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$. — Durch Einsetzen der gefundenen Werte in die rechte Seite der Gleichung (6) ergibt sich für den Index r der Komponente (H_2O) der Wert

$$r = \frac{2{,}79 \cdot 0{,}36 - 3{,}42 \cdot 0{,}19}{1{,}36 - 1{,}19} = 2{,}09 .$$

Die Verbindung $ZnCl_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ ist auf die gleiche Weise schon früher von ENGEL[1]) dargestellt und direkt analysiert worden.

V. System: $ZnSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, H_2O.

Dies letzte Beispiel, bei dem es sich um einen bequem direkt analysierbaren Bodenkörper handelt, soll zeigen, wie man u. U. verfahren kann, wenn die nach der Normalvorschrift erhaltene Zeichnung aus irgendeinem Grunde nicht die gewünschte Deutlichkeit ergibt.

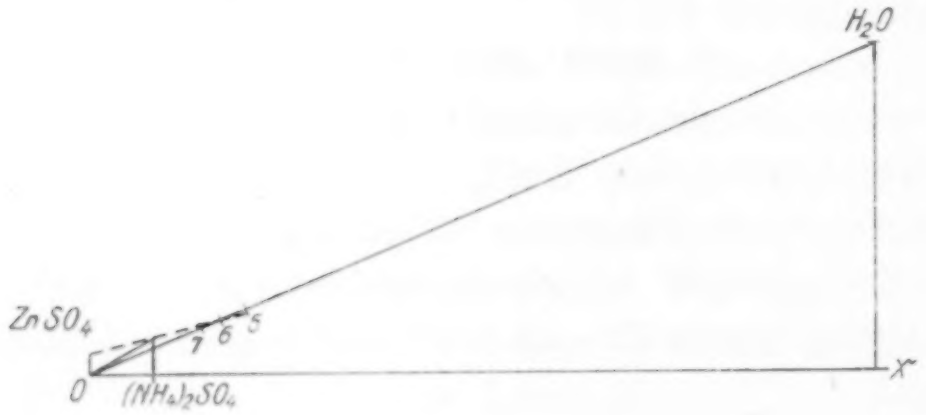


Fig. 6.

Gesättigte Lösung von $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ und $(NH_4)_2SO_4$ (letzteres im Überschuß) wurden bei Zimmertemperatur zusammengegeben; das Zink war fast vollständig ausgefällt. Außer Zink wurde noch SO_4 (beide gravimetrisch) bestimmt:

1. 42,351 g Lösung enth. 0,0605 g $ZnSO_4$, 15,996 g $(NH_4)_2SO_4$ und 26,295 g H_2O.

Mol-Verhältnis $ZnSO_4 : (NH_4)_2SO_4 : H_2O = 1{,}0 : 322{,}9 : 3894$.

2. 5,4188 g Gemisch enth. 1,2479 g $ZnSO_4$, 1,8935 g $(NH_4)_2SO_4$ und 2,2774 g H_2O.

Mol-Verhältnis $ZnSO_4 : (NH_4)_2SO_4 : H_2O = 1{,}00 : 1{,}854 : 16{,}353$.

In der mit diesen Verhältniszahlen ausgeführten Konstruktion, Fig. 6 (der Zn-Gehalt der Lösung erscheint als Null), wird wegen

[1]) ENGEL, Compt. rend. **102** (1886), 1086, 1113; GMELIN's Handbuch, 8. Aufl., Bd. „Zink", 175; sättigt man die $ZnCl_2$-Lösung bei 25° mit HCl, so entsteht nach ENGEL die Verbindung $2ZnCl_2, HCl, 2H_2O$; vgl. GMELIN, l. c.

des gewaltigen Vorherrschens des Wassers gerade der Teil der Zeichnung, auf den es ankommt, sehr zusammengedrängt; wollte man zur Erhöhung der Deutlichkeit die ganze Zeichnung vergrößern, so ergäben sich ganz unhandliche Dimensionen. Es genügt nun hier, nur den vorderen (in der Nähe des Nullpunktes liegenden) Teil der Zeichnung in vergrößertem Maßstabe (Fig. 7) auszuführen, etwa bis zum Teilpunkt $(H_2O)_5$, dessen Koordinaten 5 mal so klein sind wie die des Punktes $(H_2O)_1$. Zeichnet man dann noch die Teilpunkte $(H_2O)_6$ und $(H_2O)_7$ ein, so zeigt sich mit großer Deutlichkeit, daß die Verbindungslinie der Punkte $(ZnSO_4)_1$ und $((NH_4)_2SO_4)_1$ die

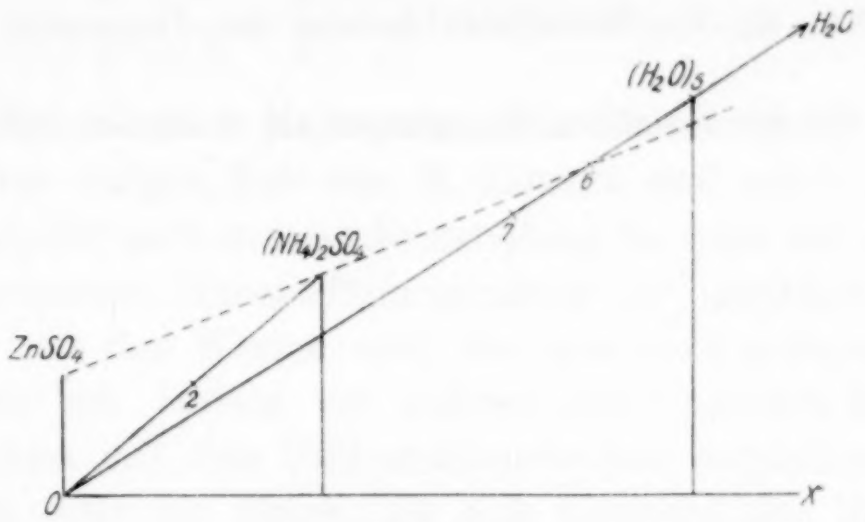


Fig. 7.

(H_2O)-Leitlinie im Punkt $(H_2O)_6$ trifft, entsprechend der bekannten Zusammensetzung $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ des Doppelsalzes.

Durch Einsetzen der gefundenen Werte in die Gleichung (6) ergibt sich hier, wenn wieder der Index von (H_2O) mit r bezeichnet wird,

$$r = \frac{16{,}35 \cdot 321{,}9 - 3894 \cdot 0{,}854}{322{,}9 - 1{,}854} = 6{,}03\,.$$

Zusammenfassung.

Die Zusammensetzung einer chemischen Verbindung I, die als selbständige Phase I im Gemisch mit einer anderen, chemisch nicht einheitlichen Phase II vorliegt, läßt sich, wenn die Zahl der Komponenten mindestens 3 beträgt, indirekt bestimmen durch die Analyse der Phase II sowie eines beliebigen Gemisches von I und II. Da von dem analysierten Gemisch nach Wegnahme der darin enthaltenen Phase II die reine Phase I übrig bliebe, so müssen die in diesem Gemisch auf die Verbindung I entfallenden Anteile der einzelnen Komponenten darstellbar sein als Differenzen zwischen den

im Gemisch und den in einem, zunächst noch unbekannten, Quantum der Phase II enthaltenen Mengen (g-Atomen bzw. -Molekülen) der betr. Bestandteile. Diese für die einzelnen Komponenten erhaltenen Differenzen müssen aber außerdem zueinander in einem ganzzahligen Verhältnis stehen, wenn sie wirklich der Zusammensetzung eines chemischen Individuums entsprechen sollen. Durch Auswertung dieser Beziehungen erhält man ein System von diophantischen Gleichungen, für die eine einfache geometrische Lösung gezeigt wird. Die Anwendung der Methode wird an einigen Beispielen erläutert.

Halle a. d. S., *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Januar 1929.

Molrefraktion und Molekelanzahl.

Von W. Herz.

Nach der Theorie von Clausius-Mosotti soll der Ausdruck

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}=MR \text{ (Molrefraktion)}$$

das wahre Volum eines Mols sein. Die Berechtigung dieser Auffassung ist vor einiger Zeit von R. Lorenz und mir[1]) dadurch erhärtet worden, daß nach unserer Feststellung die nach der angegebenen Formel berechneten Raumerfüllungszahlen in befriedigender Übereinstimmung mit den Werten sind, die man nach anderen Methoden erhält. Hatte ich bereits vor Jahren das Clausius-Mosotti'sche wahre Molvolum mit dem Nullpunktsmolvolum verglichen[2]), so interessierte mich jetzt die Frage, ob sich zwischen der Molrefraktion und der Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit eine einfache Beziehung finden läßt. Da die Molrefraktion für jeden Stoff eine Konstante ist, während die Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit mit der Temperatur wechselt, so mußte ich für die Molekelanzahl eine für alle Stoffe vergleichbare Temperatur benutzen, und ich wählte dazu die Siedetemperatur. Die Molekelanzahl pro Kubikzentimeter beim Siedepunkte ergibt sich durch Division der Avogadro'schen Zahl ($6{,}06\cdot10^{23}$) durch das Siedepunktsmolvolum. Die Siedepunktsdichten habe ich früheren Arbeiten von mir[3]) und die Molrefraktionen den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel entnommen.

Ich gebe zunächst die Verhältnisse bei einigen homologen Reihen organischer Verbindungen wieder. Unter MR stehen die auf die D-Linie bezogenen Molrefraktionen, unter M die Molgewichte, unter d_s die Siedepunktsdichten und unter Z die Molekelanzahlen im Kubikzentimeter beim Siedepunkt.

---

[1]) R. Lorenz u. W. Herz, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 205.

[2]) W. Herz, Z. anorg. u. allg. Chem. **108** (1919), 226.

[3]) Z. B. W. Herz, Z. anorg. u. allg. Chem. **105** (1919), 171; **119** (1921), 221; **150** (1926) 335; Z. Elektrochem. **25** (1919), 215.

	MR	M	d_4	Z	$MR \cdot Z$
Pentan	25,23	72,10	0,6082	$5{,}11 \cdot 10^{21}$	$1{,}29 \cdot 10^{23}$
Hexan	29,84	86,11	0,6112	4,30	1,28
Octan	39,16	114,14	0,6108	3,24	1,27
—					
Benzol	26,18	78,05	0,8145	6,32	1,65
Methylbenzol	31,06	92,08	0,7780	5,12	1,59
Äthylbenzol	35,73	106,08	0,7611	4,35	1,55
Propylbenzol	40,38	120,10	0,7399	3,73	1,51
i-Propyl-p methylbenzol	45,18	134,11	0,7248	3,28	1,48
—					
Methylacetat	17,65	74,05	0,8800	7,20	1,27
Äthylacetat	22,25	88,06	0,8300	5,71	1,27
Propylacetat	26,98	102,08	0,7917	4,70	1,27
i-Amylacetat	36,21	130,11	0,7429	3,46	1,25
—					
Äthylformiat	17,82	74,05	0,8730	7,14	1,27
Äthylacetat	22,25	88,06	0,8300	5,71	1,27
Äthylpropionat	26,90	102,08	0,7962	4,73	1,27
—					
Methylpropionat	22,41	88,06	0,8408	5,79	1,30
Äthylpropionat	26,90	102,08	0,7962	4,73	1,27
—					
Ameisensäure	8,57	46,02	1,1170	14,71	1,26
Essigsäure	13,05	60,03	0,9380	9,47	1,24
Buttersäure	22,16	88,06	0,8141	5,60	1,24
—					
Methylalkohol	8,23	32,03	0,7507	14,20	1,17
Äthylalkohol	12,78	46,05	0,7364	9,67	1,24
Propylalkohol	17,52	60,06	0,7353	7,42	1,30
Butylalkohol	22,13	74,08	0,7269	5,95	1,32

Wie man sieht, entsprechen den mit den Molgewichten in jeder Reihe steigenden Molrefraktionen sinkende Molekelanzahlen im Kubikzentimeter, und zwar in dem Maße, daß die Produkte aus MR und Z sowohl innerhalb jeder Reihe nahezu konstant sind, als auch bei verschiedenen Reihen keine sehr erheblichen Differenzen zeigen. Innerhalb der meisten Reihen ist eine ganz geringe sinkende Tendenz der Produkte mit größer werdendem Molgewicht vorhanden; nur bei den Alkoholen ist es gerade umgekehrt.

Daß die Produkte aus MR und Z bei analogen Isomeren kaum verschieden sind, zeigt sich bei den Estern (z. B. Äthylformiat - Methylacetat), und es ließen sich dafür noch mehr Beläge geben, worauf ich aber, um Platz zu sparen, wohl verzichten darf. Ich möchte vielmehr noch weitere organische Stoffe anführen, um festzustellen, daß auch bei anderen Verbindungstypen der Zahlenwert von $MR \cdot Z$ keinen erheblichen Schwankungen unterliegt.

	MR	M	d_4	Z	$MR \cdot Z$
Äthyläther	22,64	74,08	0,6956	$5{,}69 \cdot 10^{21}$	$1{,}29 \cdot 10^{23}$
Methylpropylketon	25,20	86,08	0,7257	5,11	1,29
Äthyljodid	24,23	155,96	1,8110	7,04	1,71
Anisol	33,00	108,06	0,8607	4,83	1,59
Anilin	30,58	93,06	0,8736	5,69	1,74
Thiophen	24,30	84,10	0,9874	7,11	1,73
Pyridin	24,07	79,05	0,8824	6,76	1,63
Piperidin	26,68	85,10	0,7801	5,56	1,48

Im Anschluß an diese Zahlen sollen einige organische und anorganische Verbindungen folgen, deren Zusammensetzung sich durch Ersatz eines Atoms durch ein schwereres von derselben Grundsubstanz ableitet.

	MR	M	d_4	Z	$MR \cdot Z$
Chlorbenzol	31,09	112,50	0,9836	$5{,}30 \cdot 10^{21}$	$1{,}65 \cdot 10^{23}$
Brombenzol	34,02	156,96	1,3070	5,05	1,72
Jodbenzol	39,17	203,96	1,5627	4,64	1,82
—					
Chloroform	21,40	119,39	1,4081	7,15	1,53
Tetrachlorkohlenstoff	26,51	153,84	1,4765	5,82	1,54
Zinntetrachlorid	35,03	260,5	1,9725	4,59	1,61
—					
Ammoniak	5,56	17,03	0,6757	24,04	1,34
Phosphorwasserstoff	10,78	34,06	0,744	13,24	1,43
Phosphortrichlorid	25,97	137,42	1,468	6,47	1,68
Phosphortribromid	36,49	270,80	2,495	5,58	2,04
—					
Wasser	3,71	18,02	0,9584	32,23	1,20
Schwefelwasserstoff	8,76	34,09	0,964	17,14	1,50
—					
Chlorwasserstoff	6,88	36,47	1,185	19,69	1,35
Bromwasserstoff	9,99	80,93	2,157	16,15	1,61
Jodwasserstoff	15,61	127,93	2,799	13,26	2,07

Im allgemeinen entfernen sich die Werte von $MR \cdot Z$ nicht wesentlich von den vorher gegebenen Zahlen (nur beim Jodwasserstoff und Phosphortribromid ist die Zahl etwas hoch). Regelmäßig steigt das Produkt mit dem Eintritt schwererer Atome.

Schließlich gebe ich die Berechnungen bei einigen weiteren anorganischen Verbindungen und Elementen.

	MR	M	d_4	Z	$MR \cdot Z$
Schwefelkohlenstoff	21,36	76,14	1,2209	$9{,}72 \cdot 10^{21}$	$2{,}08 \cdot 10^{23}$
Schwefeldioxyd	10,17	64,07	1,461	13,82	1,41
Chlor	11,98	70,92	1,5575	13,31	1,59
Sauerstoff	4,00	32,00	1,134	21,47	0,86
Stickstoff	4,52	28,02	0,7914	17,12	0,77
Wasserstoff	2,07	2,02	0,070	21,00	0,43

Während die ersten drei Stoffe sich den vorhergehenden Produktenwerten anschließen, fallen die drei letzten Elemente heraus; bei diesen sehr tief siedenden Stoffen macht bekanntlich überhaupt das Theorem der übereinstimmenden Zustände Schwierigkeiten.

Abschließend läßt sich also sagen, daß — mit Ausnahme einiger sehr tief siedender Elemente — das Produkt aus dem durch die Molrefraktion gemessenen wahren Molvolum und der Molekelanzahl in der Raumeinheit beim Siedepunkt einen für alle Stoffe in erster Annäherung konstanten Wert ($1{,}2—2 \cdot 10^{23}$) besitzt.

Breslau, *Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, 7. Jan. 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Januar 1929.

Über die Adsorption von Kohlendioxyd und Ammoniak an Kieselsäuregel.

Von A. Magnus und R. Kieffer.

Mit 4 Figuren im Text.

Apparatur.

Der zu den Versuchen verwandte Apparat ähnelte schematisch dem von Magnus und Cahn[1]) angegebenen und zeigte in paralleler Anordnung ein Kohlendioxyd-Entwicklungsgefäß, zwei Vorratsballons, ein Mac Leod-Manometer, ein gewöhnliches Manometer für höhere Drucke und das Adsorptionsgefäß. Da der Apparat zu Präzisionsmessungen sowohl im Gebiete niedriger Drucke wie über den Druckbereich bis zu 1 Atm. dienen sollte, wurde die Meßgenauigkeit der Manometer gegenüber den früher verwandten Apparaten erhöht. Ein vergrößertes mit Quecksilber geeichtes Mac Leod-Manometer hatte ein Volumen von 172,5 cm^3 und einen Capillarendurchmesser von 4 mm. Die lichte Weite des Manometerrohres wurde zu 18 mm gewählt, um die Capillardepression zu verringern. Zur genauen Ablesung diente ein Kathetometer von Fuess, das in liebenswürdiger Weise von der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellt worden war.

Adsorbens.

Als Adsorbens wurde ein aus Wasserglas hergestelltes Kieselsäuregel verwendet, das mit Königswasser und destilliertem Wasser gereinigt wurde. Nach einer Vorentwässerung im elektrischen Ofen wurde das Gel im Hochvakuum bei 300° entgast. Nach 3 Tagen wurde die Entgasung bei einem konstanten Druck von 0,003 mm unterbrochen. Das so vorbehandelte Gel (Gewicht 55 g, Wassergehalt 5,4 %) zeigte nach 40 Adsorptionen und Neuentgasungen, bei denen sorgsam auf Konstanz der Temperatur geachtet wurde, unverändertes Adsorptionsvermögen. Jeder Punkt war innerhalb der Fehlergrenzen reproduzierbar.

Versuchsgang.

Das Getäß mit dem entgasten Gel wurde auf Hochvakuum ausgepumpt und abgeschlossen. Im Apparat, dessen Röhrenvolumen

[1]) A. Magnus u. L. Cahn, Z. anorg. u. allg. Chem. **155** (1926), 205.

wie bei MAGNUS und CAHN[1]) ausgemessen wurde, entwickelte man eine bestimmte Menge Kohlendioxyd. Nach Anschließen des Adsorptionsgefäßes konnte man aus dem sich bei der Versuchstemperatur einstellenden Enddruck, dem Anfangsdruck und einer Korrektur für das Volumen der Adsorptionsbirne die adsorbierte Gasmenge berechnen.

Bäder konstanter Temperatur.

Es wurden, wie aus Fig. 1 hervorgeht, Adsorptions-Isothermen bei $-21{,}2°$, $-11°$, $0°$, $25°$, $50°$ und $100°$ C aufgenommen. Zur Herstellung der tieferen Temperaturen wurden die Eutektika (H_2O, NaCl: $-21{,}2°$) und (H_2O, $Na_2S_2O_3$: $-11°$) benutzt. Für die $0°$- und $100°$-Isothermen wurden Schmelz- und Siedepunkt des Wassers verwendet. Die konstanten Temperaturen $25°$ und $50°$ wurden mit Hilfe eines Thermostaten erzielt.

Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung.

Die Einstellung der Gleichgewichte war durchschnittlich nach einer halben Stunde erreicht. Die endgültige Ablesung erfolgte erst nach einer Stunde. Aus den Adsorptionsgeschwindigkeitskurven ersah man, daß bei $100°$ die asymptotische Annäherung an den Enddruck sich bereits nach 15 Minuten ergab, während bei $-21{,}2°$ die Kurve erst nach einer halben Stunde der Temperaturachse parallel verlief. Nach der kinetischen Gastheorie ist wegen der größeren mittleren Geschwindigkeit der Gasmoleküle bei höherer Temperatur die raschere Gleichgewichtseinstellung bei $100°$ eine Selbstverständlichkeit. Größere adsorbierte Molzahlen bedingten eine langsamere Einstellung des Enddruckes.

Messungen im Gebiete des „Henry'schen Gesetzes".

Um nicht nach jeder Adsorption bei einer Temperatur eine neue zeitraubende Entgasung vornehmen zu müssen, wurde mit einer bestimmten Kohlensäuremenge durch Wechseln des Temperaturbades eine Reihe Punkte verschiedener Isothermen aufgenommen. Die lineare Druckabhängigkeit der adsorbierten Menge, die als Analogon zu dem für die Absorption von Gasen in Flüssigkeiten und festen Körpern gültigen „HENRY'schen Gesetze" ebenso bezeichnet werden soll, ist bei $0°$ ungefähr bis zu 1 mm Quecksilber vorhanden, während bei höheren Temperaturen die Gültigkeit des „HENRY'schen Gesetzes" bis annähernd zu der gleichen adsorbierten

[1]) l. c.

Molzahl reicht, die aber erst bei erheblich größeren Drucken erreicht wird. Zwischen jeder Punktserie wurde frisch entgast. Durch Zulassen sowohl wie durch Abpumpen einer gewissen Kohlendioxydmenge gewonnene Punkte zeigten stets den durch das „HENRY'sche Gesetz" bedingten Enddruck und bewiesen so nicht nur die Reversibilität der Adsorption, sondern auch die Zuverlässigkeit der gefundenen Zahlen.

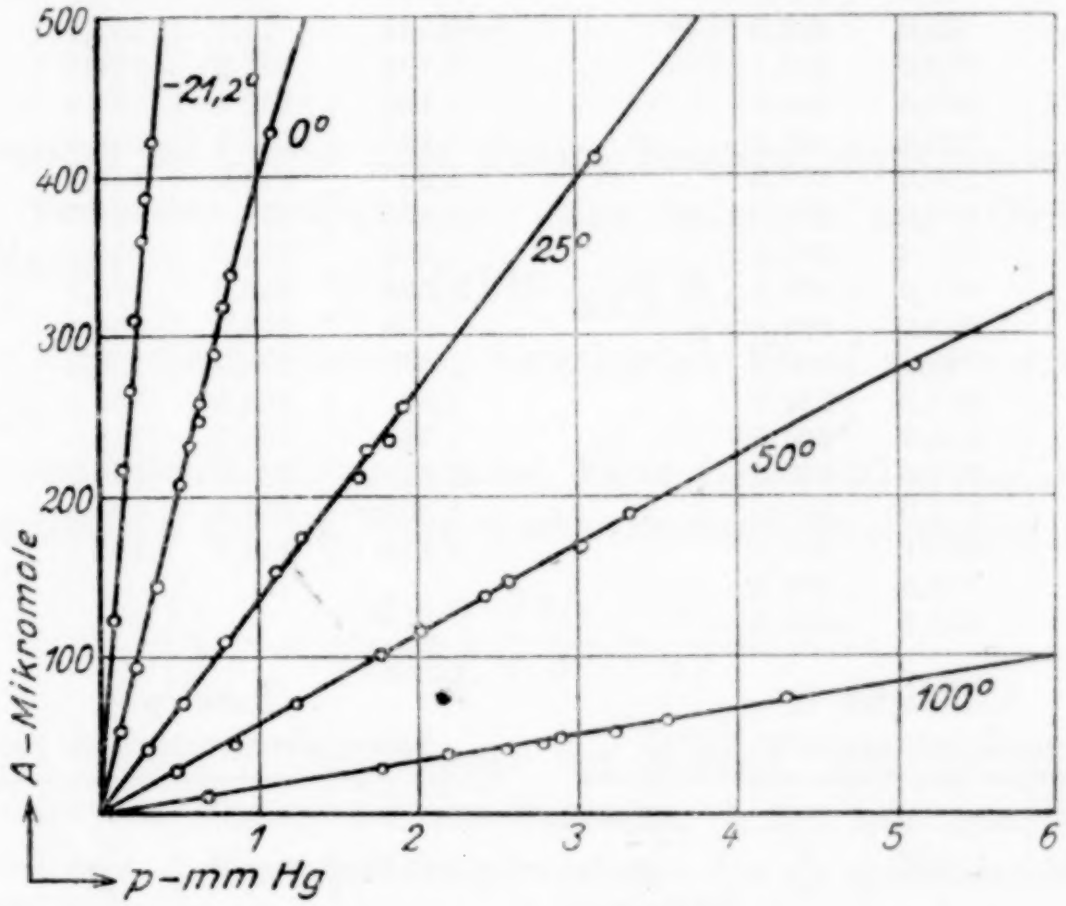


Fig. 1. Isothermen im Gebiete des „HENRY'schen Gesetzes", Gelmenge 55

Tabelle 1.

Adsorptionstemperatur −21,2° C.

p mm Hg	A Mikromole (10^{-6} Mole)	$\frac{A}{p}$	$\frac{A}{p}$ Mittelwert
0,100	121,5	1215	
0,167	215,1	1286	
0,213	264,0	1239	
0,250	308,0	1232	$\frac{A}{p} = 1239$
0,289	359,5	1244	
0,315	385,5	1244	
0,343	421,4	1229	
0,654	713,4	1210	

Tabelle 2.

Adsorptionstemperatur −11° C.

p mm Hg	A μM	$\frac{A}{p}$	$\frac{A}{p}$ Mittelwert
0,160	111,6	698	
0,263	181,2	685	
0,350	247,1	708	
0,409	286,0	699	$\frac{A}{p} = 698$
0,484	338,7	700	
0,511	350,0	685	
0,522	362,0	684	

Wie aus den Tabellen 1—6 hervorgeht, ist die Konstanz der A/p-Werte in den einzelnen Isothermen mit Ausnahme der tiefsten

Temperaturen recht zufriedenstellend. Zur theoretischen Auswertung werden die im Mittel angegebenen Werte verwendet.

Tabelle 3.
Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A μM	$\frac{A}{p}$	$\frac{A}{p}$ Mittelwert
0,130	51,9	400,0	
0,2365	95,0	402,0	
0,361	144,0	400,1	
0,504	202,8	402,4	
0,505	205,4	406,0	
0,5775	230,9	399,8	
0,6255	247,6	396,0	
0,6475	257,4	397,5	
0,717	187,5	400,0	$\frac{A}{p} = 400$
0,720	283,2	394,0	
0,7245	288,5	398,2	
0,730	287,5	394,0	
0,757	303,6	401,0	
0,767	307,6	403,0	
0,788	314,0	398,0	
0,788	316,1	401,1	
0,790	316,5	400,6	
0,843	336,8	399,5	

Tabelle 4.
Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A μM	$\frac{A}{p}$	$\frac{A}{p}$ Mittelwert
0,301	40,5	135,0	
0,532	71,6	137,7	
0,799	107,3	134,0	
1,128	152 8	135,5	
1,145	154,0	135,0	
1,287	174,1	135,2	
1,572	211,2	134,0	
1,605	212,4	132,2	$\frac{A}{p} = 134$
1,623	218,0	134,3	
1,626	218,0	134,1	
1,682	225,4	134,9	
1,70	228,9	135,5	
1,74	242,1	139,0	
1,82	236,6	130,0	
1,903	254,6	133,8	
3,110	410,5	132,5	

Tabelle 5.
Adsorptionstemperatur 50° C.

p mm Hg	A μM	$\frac{A}{p}$	$\frac{A}{p}$ Mittelwert
0,475	26,5	56,5	
0,845	47,0	55,6	
1,255	70,0	56,6	
1,792	100,2	55,1	
2,032	114,9	56,6	
2,430	137,3	56,5	
2,525	139,6	55,3	$\frac{A}{p} = 56,5$
2,57	145,1	56,1	
2,575	148,3	57,6	
2,626	150,0	57,1	
3,000	169,7	57,5	
3,315	188,8	56,8	
5,095	281,0	55,1	

Tabelle 6.
Adsorptionstemperatur 100° C.

p mm Hg	A μM	$\frac{A}{p}$	$\frac{A}{p}$ Mittelwert
0,665	11,11	16,6	
1,760	29,04	16,5	
1,80	19,70	16,5	
2,180	36,19	16,6	
2,555	42,41	16,6	
2,800	45,89	16,4	
2,904	48,21	16,6	$\frac{A}{p} = 16,5$
3,256	53,71	16,5	
3,440	55,72	16,2	
3,585	59,16	16,5	
3,665	60,84	16,6	
3,714	59,95	16,53	
4,330	71,45	16,5	
4,820	78,99	16,4	

Berechnung der Adsorptionswärme Q.

Ermittelt man aus je zwei Isothermen die Adsorptionswärme Q für das Gebiet des HENRY'schen Gesetzes nach CLAUSIUS-CLAPEYRON, so hat man zu setzen

$$Q = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{(p/A)_2}{(p/A)_1}.$$

Man erhält so Tabelle 7.

Tabelle 7.

T_1	T_2	Mitteltemperatur in t° C	$Q_{ges.}$	$Q_{ber.}$
273	298	12,5	7065	7071
273	323	25	6830	6846
298	323	37,5	6600	6621
273	373	50	6415	6396
298	373	62,5	6170	6171
323	373	75	5900	5946

Hiernach ist Q eine etwa lineare Temperaturfunktion mit sehr großem Temperaturkoeffizienten. Man kann sie angenähert darstellen durch

$$Q = 12210 - 18\,T.$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte sind unter $Q_{ber.}$ angeführt.

Die aus Tabelle 7 entnommenen Werte dienen später zur Berechnung der Größe α' aus der MAGNUS'schen Zustandsgleichung für höhere Drucke [1]:

$$\left(\frac{\pi}{\delta} - \alpha'\left(\frac{A}{\delta O}\right)^2\right)\left(\frac{\delta O}{A} - \frac{b}{2}\right) = R\,T.$$

Darin ist δ der Durchmesser der Molekel, π/δ der Druck in der adsorbierten Phase, δO ihr Volumen, b die VAN DER WAALS-Konstante und α' die Abstoßungskonstante der als orientierte Dipole gedachten Moleküle.[2]

Tabelle 8.

Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A μM	$\frac{A}{p}$	$\alpha' \cdot 10^{-9}$
19,9	7750	389,5	—
60,9	19960	327,7	—
116,2	30820	265,2	0,89
172,3	40010	232,1	0,88
234,3	50050	213,4	0,84
260,1	53940	207,4	0,82
287,4	57560	200,3	0,81
339,9	65020	191,3	0,89
385,7	70970	184,0	0,76
424,9	75030	176,6	0,77

Tabelle 9.

Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A μM	$\frac{A}{p}$	$\alpha' \cdot 10^{-9}$
35,5	4480	126,2	—
100,2	10990	109,7	—
174,1	18090	103,9	—
242,8	24510	101,0	1,68
322,9	31480	97,5	1,45
364,7	34990	95,9	1,36
400,0	37580	94,0	1,50
466,3	42120	90,4	1,55
516,5	45380	87,9	1,37
563,0	47990	85,2	1,33
639,8	51975	81,3	1,60

[1] A. MAGNUS, Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 67.

[2] R. LORENZ u. A. LANDÉ, Z. anorg. u. allg. Chem. 125 (1922), 47.

Zur Prüfung dieser Gleichung wurden im Anschluß an die Messungen bei tiefen Drucken die Kohlendioxyd-Adsorptionskurven über den ganzen Druckbereich bis zu 1 Atm. aufgenommen. (Fig. 2, Tabelle 8—11.)

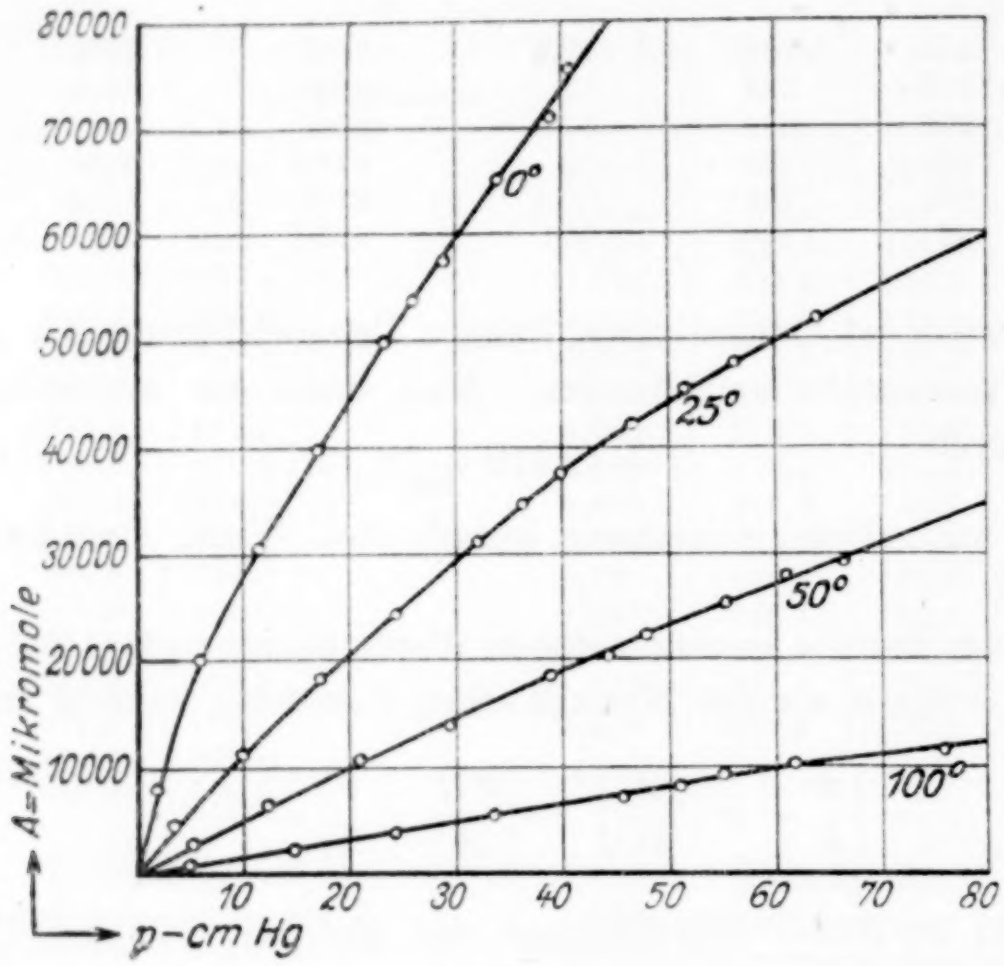


Fig. 2.

Tabelle 10.
Adsorptionstemperatur 50° C.

p mm Hg	A μM	$\frac{A}{p}$	$\alpha' \cdot 10^{-9}$
53,1	2760	52,0	—
126,2	6500	51,0	—
208,3	10510	50,2	—
295,0	14050	47,6	—
391,2	18720	47,9	—
442,1	20560	45,5	—
479,7	22580	47,2	2,10
554,8	25520	45,9	1,82
610,5	27820	45,5	1,97
665,1	29480	44,3	2,19

Tabelle 11.
Adsorptionstemperatur 100° C.

p mm Hg	A μM	$\frac{A}{p}$	$\alpha' \cdot 10^{-9}$
49,9	815	16,4	—
145,0	2370	16,4	—
242,0	3980	16,4	—
338,2	5810	16,3	—
458,0	7400	16,2	—
510,1	8220	16,1	—
553,7	9220	16,0	—
639,4	10110	15,9	—
700,3	11140	15,8	—
758,2	11550	15,1	—

Aus den Tabellen 8—11 geht hervor, daß α' für die einzelnen Isothermen leidlich konstant ist, bei dem Übergang aber von einer Isotherme auf die andere seine Größe ändert. Bei der starken Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme ist dies nicht auf-

fällig. Hier bedarf offenbar die Theorie noch einer Korrektur. Sind die adsorbierten Mengen kleiner als etwa 22000 Mikromole, so ist die Berechnung von α' sehr unsicher und deshalb unterblieben.

Einfluß des Gelwassers.

Wie später an dem System Ammoniak–Kieselgel gezeigt wird, ist der stets vorhandene geringe Wassergehalt des Kieselgels insofern von Bedeutung, als dadurch sekundäre Vorgänge hervorgerufen werden können. Um nun die Rolle des Gelwassers bei der Adsorption von Kohlensäure an Kieselgel zu untersuchen, wurden vergleichende Messungen an einem aus Wasserglas gefällten, auf 0,9% Wassergehalt reduzierten Gel und an einem aus Siliciumtetrachlorid hergestellten Gel von 2,2 und 1,1% Wassergehalt vorgenommen. Zur Reduzierung des Wassergehalts auf die angegebenen Beträge wurde ein Quarzgefäß benutzt, das mit einer Schliffverbindung an die Stelle des Adsorptionsgefäßes gesetzt werden konnte und Temperaturen bis 1000° vertrug. Die Gasdurchlässigkeit des Quarzes unterhalb 700° war sehr gering.

Ein $SiCl_4$-Gel von 4,4% Wassergehalt wurde eine Stunde unter dauerndem Abpumpen im Hochvakuum auf dunkle Rotglut gehalten, worauf der Wassergehalt auf 2,2% zurückging. Wie zu erwarten, war durch Schrumpfung eine Abnahme der Oberfläche und somit auch Verringerung des Adsorptionsvermögens eingetreten. An diesem Gel wurden nur 3 Messungen zur Orientierung über die Gültigkeit des „HENRY'schen Gesetzes“ vorgenommen.

Tabelle 12.

Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A μM	$\frac{A}{p}$
0,80	20,04	25,04
1,13	28,3	25,4
1,49	37,30	25,04

Durch weiteres Erhitzen im Vakuum, unter denselben Bedingungen wie oben, gelang es den Wassergehalt auf 1,1% herabzusetzen. Wie die folgenden Messungen zeigen, hatte sich das Adsorptionsvermögen weiter verringert. Der Kurvenverlauf im Gebiete niedriger Drucke sowie die Neigung der linearen Isothermen zueinander, hatten sich dadurch nicht geändert.

Tabelle 13.
Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A μM	$\frac{A}{p}$
0,24	15,3	63,7
0,49	30,0	60,5
0,625	37,8	60,5
0,904	54,9	60,8
0,98	59,3	61,0

Tabelle 14.
Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A μM	$\frac{A}{p}$
0,37	7,6	20,5
1,40	28,6	20,45
1,49	30,8	20,65
2,49	50,9	20,4
2,95	59,8	20,3

Außer diesen angeführten Gelen kam noch das ursprüngliche Wasserglasgel nach Entwässerung auf 0,9% zur Untersuchung. Dieses Gel zeigte eine weit größere Abnahme der Oberfläche und des Adsorptionsvermögens als das $SiCl_4$-Gel von nahezu demselben Wassergehalt.

Tabelle 15.
Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A μM	$\frac{A}{p}$
0,228	4,75	20,9
0,330	6,65	20,1
0,442	8,85	20,0
0,621	12,5	20,2

Tabelle 16.
Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A μM	$\frac{A}{p}$
0,273	1,90	6,95
0,405	2,71	6,73
0,538	3,72	6,90
0,783	5,28	6,75

Aus diesen Untersuchungen ist zu entnehmen, daß das Gelwasser auf den Charakter der Adsorption des Kohlendioxyds ohne beträchtlichen Einfluß ist, und nur in ursächlichem Zusammenhang mit der Oberflächengröße des Adsorbens steht. Bei indifferenten Gasen wie Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd (keine Dipolgase, und ohne chemische Affinität zum Adsorbens) findet also keine Störung der Adsorptionsversuche durch sekundäre Prozesse statt, an denen das Wasser des Kieselgels beteiligt ist.

Versuche mit verschiedenen Adsorbentien.

Mit Hilfe einer zweiten Apparatur wurden weitere Adsorptionsmessungen ausgeführt, in der Absicht neue Adsorbentien zu finden, die in ihrem Verhalten dem Kieselsäuregel ähnlich sind.

Vorerst wurden die der Kieselsäure chemisch verwandten Oxyde des Titans und des Zirkons untersucht. Die Adsorptionskurven waren durchweg stark gekrümmt und nur sehr unvollkommen reproduzierbar. Es war zu vermuten, daß bei dem, wenn auch nur

mäßig ausgeprägten, amphoteren Charakter dieser Oxyde ein Teil der Kohlensäure chemisch gebunden wurde.

Ähnliche Schwierigkeiten zeigten sich bei der Verwendung von fein gefälltem Calciumfluorid, Bariumfluorid und Bariumsulfat als Adsorbens. Es gelang nicht, die fast kolloidal feinen Niederschläge so zu trocknen, daß bei der Entgasung im Hochvakuum Hydrolyse vermieden werden konnte. Da Spuren Oxyd bei den niedrigen Enddrucken, bei denen das „HENRY'sche Gesetz" erfüllt ist, von sehr großem Einfluß sind, wurden die gewonnenen Adsorptionskurven verworfen.

Lagert man an wasserfreies $NiBr_2$ Ammoniak an und pumpt das Gas bei erhöhter Temperatur wieder ab, so bleibt das Bromid aufgelockert in fein verteiltem Zustand zurück. Dieses so behandelte Salz zeigte vermöge seiner vergrößerten Oberfläche Adsorptionsfähigkeit, die mit dem benutzten Apparate aber nicht genau genug gemessen werden konnte.

Ammoniak und Kieselsäuregel.

Darstellung des Ammoniaks.

Das Ammoniakgas wurde durch thermischen Zerfall von Nickelhexamminbromid gewonnen, ein Verfahren, das schon bei MAGNUS und CAHN[1]) angegeben wurde. Zur Herstellung dieses Komplexsalzes wurde Nickelbromid reinst von MERCK im Vakuum bei 350° entgast und sorgfältigst über Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknetes Ammoniakgas angelagert.

Adsorptionsversuche.

Während die Adsorption von Kohlendioxyd an Kieselsäuregel ein einwandfreies Bild und reproduzierbare Werte ergeben hatte, zeigten sich bei den Versuchen mit Ammoniak Komplikationen, auf die auch PATRICK und DAVIDHEISER[2]) gestoßen waren. Die Ursache hierfür ist im Gelwasser zu suchen. Sowohl die unregelmäßige Einstellung der Gleichgewichte, wie das abnorme Verhalten des Gels beim Abpumpen des aufgenommenen Ammoniaks (es wurde sichtbar Wasser abgegeben) ließen es als unmöglich erscheinen, Isothermen durch jeweiliges Entgasen zwischen den einzelnen Punkten aufzunehmen. Eine durch Zulassen gewonnene Versuchsreihe zeigte eine fast lineare Gasaufnahme bis zu 1500 Mikromolen pro Gramm Gel

[1]) MAGNUS u. CAHN, l. c.

[2]) W. PATRICK u. A. DAVIDHEISER, Journ. of Am. Chem. Soc. 44 (1922), 1.

für $p = 0{,}02$ mm bei 50°. Auffällig hierbei war die geringe Temperaturabhängigkeit beim Übergang von der 0°- auf die 25°-Isotherme, die bei dem Übergang auf höhere Isothermen beschleunigt anstieg. Ein ähnliches Bild zeigte sich bei den folgenden, an einem wasserärmeren Gel vorgenommenen Messungen (Tabellen 17—20).

Durch den dauernden Wasserersatz durch Ammoniak bei dem Entgasen des Gels aufmerksam gemacht, lag es nahe zu versuchen, das Gel durch kontinuierliches Behandeln mit Ammoniak bei höherer Temperatur (300°) zu entwässern. Diese Methode ähnelt dem von W. Biltz[1])[2]) zur Aufklärung der Kieselhydratamine verwandten Ammoniak-Extraktions- und Trocknungsverfahren. Biltz benutzt flüssiges Ammoniak, da es ihm auf sorgfältige Trennung bei tiefer Temperatur von Capillar- und Hydratwasser bei stark wasserhaltigen definierten Kieselhydraten ankommt.

Nach 8tägiger Behandlung des Gels mit Ammoniak, indem sukzessive Gas adsorbiert und bei 300° nach längerer Einwirkung abgepumpt wurde, gelang es den Gelwassergehalt von 5,4 auf 3,3% herabzusetzen. Während zu Beginn der Operation das Wasser so stark ausgetrieben wurde, daß es als sichtbares Kondensat in Erscheinung trat, wurde später die Menge des ersetzten Wassers immer kleiner. Hieraus lassen sich Rückschlüsse auf die verschiedene Bindungsform und Haftfestigkeit des Gelwassers ziehen, worauf wir später bei Versuchen mit einem $SiCl_4$-Gel zurückkommen werden. Da sich kein Ende dieses Trocknungsverfahrens absehen ließ, wurde es unterbrochen und eine Reihe Messungen damit vorgenommen.

Tabelle 17.

Adsorptionstemperatur 0° C.

A μM	p mm Hg	$\frac{A}{p} 10^{+3}$
1750	0,0007	2506
2626	0,0015	1750
3498	0,0018	1740
4297	0,002	2198
5300	0,0023	2300
6126	0,0028	2140

Tabelle 18.

Adsorptionstemperatur 25° C.

A μM	p mm Hg	$\frac{A}{p} 10^{+3}$
1750	0,0019	923
2626	0,0025	1038
3498	0,0035	999
4396	0,004	1110
5300	0,0045	1178
6126	0,0055	1114

[1]) W. Biltz u. R. Rahlfs, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 4.

[2]) W. Biltz u. G. A. Lehrer, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 4.

Tabelle 19.

Adsorptionstemperatur 50° C.

A µM	p mm Hg	$\frac{A}{p} 10^{+3}$
1750	0,0055	320
2626	0,008	328
3497	0,0105	333
4395	0,0135	325
5295	0,0150	331
6123	0,019	322

Tabelle 20.

Adsorptionstemperatur 100° C.

A µM	p mm Hg	$\frac{A}{p} 10^{+3}$
1749	0,036	48
2621	0,054	48,5
3486	0,155	22,5
4360	0,400	10,9
5205	1,250	4,1
6604	5,01	1,32

Aus diesen Messungen sieht man, daß A/p für die 0°-, 25°- und 50° C-Isotherme eine leidliche Konstanz aufweist, während bei der 100°-Isotherme ein scharfes Ansteigen der Gleichgewichtsdrucke zu beobachten ist. Diese Unregelmäßigkeit ist durch den bei 100° schon merklichen Ersatz des Gelwassers bedingt, der bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand im Gel führt. Dies gibt uns auch die einfache Erklärung für ein von Patrick und Davidheisser[1]) berichtetes Phänomen, das sie bei Ammoniak–Adsorptionsversuchen an Kieselgel fanden. Patrick adsorbiert bei 100° und beobachtet eine sehr langsame Einstellung des Gleichgewichts nach Stunden. Kühlt er nun auf 0° ab und erhitzt wieder auf 100°, so stellt sich das Gleichgewicht nach wenigen Minuten ein. Wir konnten durch Versuche diese von Patrick beobachtete Erscheinung bestätigen. Die anfängliche, langsame Einstellung des Enddruckes ist durch die allmähliche Freimachung des konstitutiv gebundenen Gelwassers verursacht. Das ersetzte Wasser kann bei dem Entgasen des Gels als Kondensat nachgewiesen werden. Bei dem Abkühlen und Wiedererhitzen auf 100° findet kein weiterer Wasserersatz statt und der früher gemessene Gleichgewichtsdruck stellt sich daher viel rascher ein. Eine Deutung für die fast lineare Aufnahme des Ammoniaks durch reine Lösung im Gelwasser, wie Patrick annimmt, scheint aus folgenden Gründen unzulässig: Die Lösungswärme von Ammoniak in Wasser beträgt 8,3 Cal, die Adsorptionswärme 12 Cal, wie aus später folgenden Isothermen und durch calorimetrische Messungen belegt wird. Die an vorliegendem Gel jedoch beobachtete Wärmetönung bei der Ammoniakaufnahme betrug 30 Cal. Dieser große calorische Effekt widerlegt die Patrick'sche Annahme, und ist nur unter Hinzuziehung von chemischer Reaktion im Sinne teilweiser Aminhydratbildung zu deuten. Im Einvernehmen hiermit

[1]) Patrick u. Davidheisser, Journ. of Am. Chem. Soc. **44** (1922), 1.

stehen auch die Versuche von Biltz[1]), dem es nicht gelang, an gewöhnlichen Wasserglasgelen definierte Aminhydrate zu fassen. Es liegt hier eine schwer zu trennende Überlagerung von Adsorption, Lösung und Aminhydratbildung vor, die auf die verschiedene Bindungsart des Wassers zurückzuführen ist.

Versuche mit einem wasserärmeren Gel.

Um die Adsorption von dem Einfluß des Gelwassers zu trennen, wurde beschlossen, das Kieselgel thermisch weiter zu entwässern und durch Kontrolle der auftretenden Wärmetönung bei der Ammoniakaufnahme die Rolle des Wassers zu verfolgen und seinen Einfluß endgültig auszuschließen.

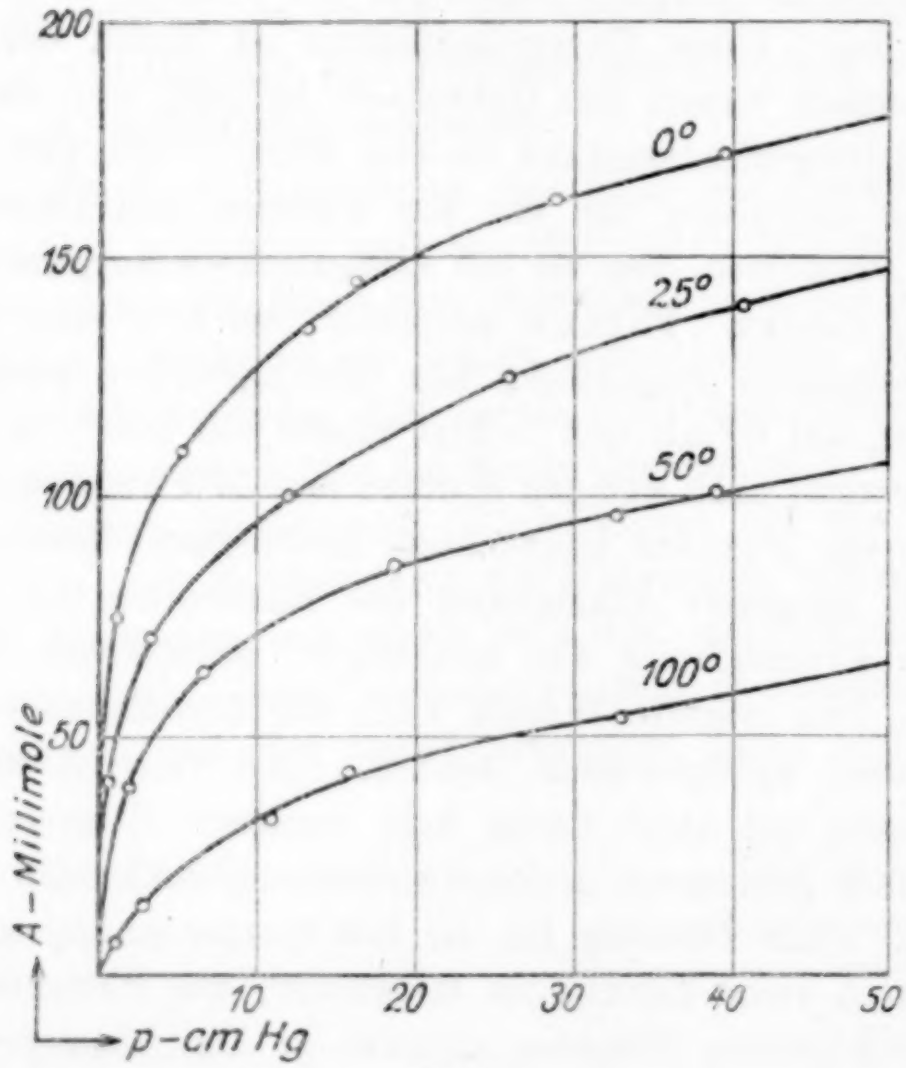


Fig. 3.

Durch 48stündiges Erhitzen des Gels auf 800° an der Atmosphäre wurde der Wassergehalt auf 1,2% herabgesetzt, wobei die Adsorptionswärme auf 15 Cal fiel. Fig. 3 gibt die aufgenommenen Kurven wieder.

Die Einstellung der Gleichgewichte war bei den niedrigen Drucken für 0° erst nach 6—8 Stunden erreicht, während für 100°

[1]) Biltz, Z. Elektrochem. 11 (1927), 492.

schon nach einer Stunde eine endgültige Druckablesung möglich war. Dieses abnorme Verhalten deutet auf eine chemische Zeitreaktion hin.

Tabelle 21.

Adsorptionstemperatur 0° C.

A µM	p mm Hg	$\frac{A}{p} 10^{+3}$
1296	0,0015	864
2720	0,0034	800
4083	0,0063	679
7954	0,0175	455
23025	0,114	203
41130	0,735	56
74350	11,3	6,580
109350	51,9	2,110
135240	131,5	1,028
144850	163,0	0,884
162210	228,0	0,564
172050	397,5	0,433

Tabelle 22.

Adsorptionstemperatur 25° C.

A µM	p mm Hg	$\frac{A}{p} 10^{+3}$
1292	0,0136	104,500
2713	0,031	87,520
4079	0,054	77,280
7900	0,150	55,270
22970	0,848	26,465
40010	5,51	7,275
70180	33,3	2,108
99980	121,5	1,212
118550	242,1	0,491
124710	260,0	0,4797
140250	406,2	0,290

Tabelle 23.

Adsorptionstemperatur 50° C.

A µM	p mm Hg	$\frac{A}{p} 10^{+3}$
1291	0,075	17,2
2705	0,180	15,03
4060	0,295	12,01
7895	0,787	10,32
22900	2,24	5,13
39715	18,9	2,10
63410	67,5	0,939
85440	187,5	0,456
96000	328,2	0,293
100175	390,1	0,2568

Tabelle 24.

Adsorptionstemperatur 100° C.

A µM	p mm Hg	$\frac{A}{p} 10^{+3}$
1213	1,12	1,083
2516	2,74	0,918
3753	4,41	0,851
7216	9,90	0,729
25370	30,3	0,507
32410	110,5	0,293
42590	158,9	0,268
54010	328,1	0,165
69190	551,5	0,125

An vorliegendem Gel wurden noch 3 Isothermen bei 300°, 325° und 350° aufgenommen, um sowohl den Charakter der Kurven, wie die mögliche Konstanz der A/p-Werte zu untersuchen, doch zeigte sich, daß der restliche Wassergehalt des Gels noch immer von bedeutendem Einfluß war. Als Thermostat diente ein elektrischer Ofen von großer Kapazität, dessen Temperatur mit einem geeichten Stickstoffthermometer kontrolliert wurde.

Tabelle 25.

Adsorptionstemperatur 300° C.

A μM	p mm Hg	$\frac{A}{p}$
11,76	0,0903	130,3
25,74	0,353	72,9
35,60	0,610	58,3
66,95	1,505	44,5

Tabelle 26.

Adsorptionstemperatur 325° C.

A μM	p mm Hg	$\frac{A}{p}$
8,42	0,133	63,3
19,06	0,430	44,3
27,94	0,712	29,24
49,45	1,727	28,6

Tabelle 27.

Adsorptionstemperatur 350° C.

A μM	p mm Hg	$\frac{A}{p}$
5,58	0,170	32,8
13,11	0,505	26,0
18,16	0,833	21,8
31,48	1,9555	16,1

Entwässerung im Hochvakuum.

Eine Gelmenge wurde versuchsweise in dem früher verwendeten Quarzgefäß 24 Stunden bei 1000° an die Hochvakuumpumpe angeschlossen. Das Quarzgefäß zeigte eine merkliche Gasdurchlässigkeit, die aber für diese Zwecke nicht schädlich war. Das Gel war annähernd auf 70% seines ursprünglichen Volumens zusammengesintert. Das resultierende glasartige Produkt hatte sein großes Adsorptionsvermögen eingebüßt, und wurde einer mineralogischen Untersuchung unterzogen. Das Gel wurde unter einem Polarisationsmikroskop betrachtet und erwies sich als homogen. Unter gekreuzten Nicols bestätigte sich die vermutete optische Isotropie. Ein Vergleich des Brechungsexponenten mit Quarzglas, mit dem es mineralogisch identisch sein dürfte, wurde nicht angestellt.

Nach den vorstehend geschilderten Erfahrungen wurde die Hauptmenge eines Gels unter milderen Bedingungen entwässert. Nach einer Behandlung von 24 Stunden bei 500° im Hochvakuum war der Wassergehalt von 1,2% auf 0,1% zurückgegangen. Eine Aufnahme der Adsorptionswärme ergab 11,8 Cal. Durch weiteres Glühen bei 800° über die Dauer von 7 Stunden zeigte das Gel keinen quantitativ wägbaren Wassergehalt mehr. Die an diesem Gel vorgenommenen Adsorptionsmessungen dürften der reinen Adsorption von Ammoniak an wasserfreier Kieselsäure sehr nahe kommen. Man muß hier betonen „sehr nahe kommen“, weil die

allgemein angewendete Methode der Restwasserbestimmung durch Verglühen des staubfreien Gels im Tiegel doch nur relative Werte gibt, und zwischen einem praktisch wasserfreien Gel und einem geschmolzenen Gel sicher noch ein wenn auch sehr kleiner Gewichtsunterschied besteht.

Da die Adsorptionskurven denselben Charakter tragen wie die auf Fig. 3 wiedergegebenen, beschränken wir uns auf die Wiedergabe der Messungen.

Tabelle 28.
Adsorptionstemperatur 0° C.

A µM	p mm Hg	$\frac{A}{p}$
33,5	0,003	11700
55,2	0,060	920
68,1	0,100	681
93,1	0,190	490
115,0	0,380	303
198,5	2,75	72,2
292,0	5,60	52,1
341,1	8,01	42,6
226,2	26,05	10,2
609,7	78,1	7,81
730,2	160,0	4,56
796,1	224,8	3,55
855,8	297,5	2,88

Tabelle 29.
Adsorptionstemperatur 25° C.

A µM	p mm Hg	$\frac{A}{p}$
22,05	0,003	7350
50,50	0,310	163,0
64,01	0,550	116,4
84,20	1,01	83,3
105,0	1,75	60,0
160,8	7,51	21,42
320,1	19,00	11,61
303,9	41,5	7,32
380,0	75,2	5,05
424,3	110,1	3,85
466,1	158,4	2,94
499,8	209,0	2,39
558,2	312,4	1,79
596,1	399,1	1,74
620,1	460,5	1,35

Tabelle 30.
Adsorptionstemperatur 50° C.

A µM	p mm Hg	$\frac{A}{p}$
22,02	0,007	3146
46,00	0,099	465
53,90	0,16	337
67,80	2,60	26,1
81,10	4,05	20,2
123,6	11,85	10,4
155,8	29,99	5,19
179,8	51,20	3,51
262,2	126,9	2,07
322,4	199,1	1,62
360,2	285,5	1,26
395,1	374,9	1,05
429,0	457,6	0,94

Tabelle 31.
Adsorptionstemperatur 100° C.

A µM	p mm Hg	$\frac{A}{p}$
17,3	0,51	3,39
22,1	1,52	14,5
45,6	8,70	5,24
71,0	19,20	3,70
128,5	77,10	1,67
169,9	157,2	1,08
179,4	185,4	0,968
194,8	260,0	0,749
225,0	398,8	0,564

Berechnung der Adsorptionswärme.

Bemerkenswerterweise war beim Verfolgen der Kurve selbst bei niedrigen Enddrucken keine Konstanz der A/p-Werte zu beobachten.

Falls überhaupt bei dem System Ammoniak–Kieselsäure das „HENRY-sche Gesetz“ erwartet wird, müßte es bei noch kleineren adsorbierten Molzahlen zu finden sein, die jedoch experimentell schwierig zu fassen sind. Um die Größe der Adsorptionswärme für unendlich kleine Drucke zu ermitteln, wurde aus je 2 Isothermen die Adsorptionswärme bei gleicher adsorbierter Molzahl nach CLAUSIUS-CLAPEYRON berechnet:

$$Q_0 = R \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Trägt man die so aus der 0°- und 25°- und 50°-Isotherme gewonnenen Adsorptionswärmen graphisch auf, so sieht man, daß der Gang von Q fast linear ist. (Fig. 4.)

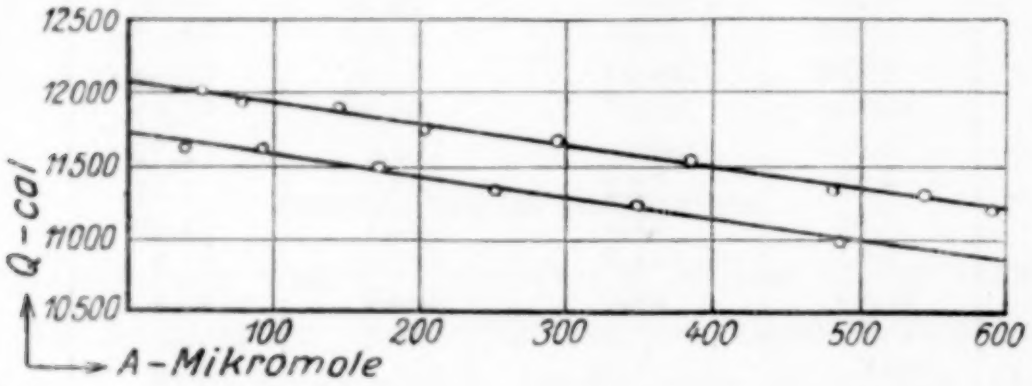


Fig. 4.

Durch Extrapolation auf kleine adsorbierte Molzahl ergibt sich Q aus der 0°- und 25°-Isotherme zu 12 150 Cal und aus der 25°- und 50°-Isotherme zu 11 750 Cal.

Die so abgeleitete differentiale Adsorptionswärme steht in bemerkenswerter Übereinstimmung mit der an einem fast wasserfreien Gel calorimetrisch gemessenen integralen Adsorptionswärme, die 11,8 Cal betrug, und auf die wir an späterer Stelle zusammenfassend zurückkommen werden.

Adsorption an einem „$SiCl_4$–Gel“.

Außer dem untersuchten Wasserglasgel wurde noch ein aus Siliciumtetrachlorid hergestelltes Gel geprüft (Wassergehalt 4,4 %). Während es bei dem ersten Gel leicht war, durch Ammoniakbehandlung bei 300° größere Mengen Wasser zu verdrängen, zeigte sich, daß dieser Wasserersatz bei letzterem Gel bedeutend schwieriger verlief. Dies macht wahrscheinlich, daß das Wasser bei dem $SiCl_4$–Gel viel fester gehalten wird und wohl in Form von Meta-

kieselsäure gebunden ist, deren Existenz SCHWARZ[1], [2]) nachgewiesen hat. Dafür spricht auch noch folgende Tatsache: Beide Gele zeigten der Kohlensäure gegenüber fast gleiches Adsorptionsvermögen, während das Wasserglasgel fast das doppelte Volumen Ammoniak aufnahm. Dies deutet darauf hin, daß im Wasserglasgel ein gewisser, quantitativ nicht faßbarer Teil an Wasser in lockerer Bindung sich befindet. Prinzipiell ist aber wohl die Bindungsart des Wassers keine einheitliche, sondern bei den meisten zu Adsorptionszwecken verwendeten Gelen dürften Übergänge vorhanden sein.

Die Messungen an dem $SiCl_4$-Gel trugen denselben Charakter wie die früheren Adsorptionsversuche an dem Wasserglasgel, indem die stark gebogenen Kurven wieder keine Konstanz der A/p-Werte bei niedrigen Drucken erkennen ließen.

Calorimetrische Messungen.

Gute Dienste zur Deutung der Ammoniakadsorption leistete das ständige Verfolgen der auftretenden Wärmeeffekte mit zunehmender Entwässerung des Gels. Die calorimetrischen Messungen, die in einem Dewargefäß vorgenommen wurden, sollen nur qualitativ die Rolle des Wassers klarlegen und keine quantitative Aussagen über die absolute Wärmetönung machen. Die Messungen sind mit einem Fehler von $\pm 5\%$ behaftet. Angeregt wurden die Untersuchungen durch den großen Wärmeeffekt, der mit der bloßen Hand beobachtet wurde und technische Verwendung in einem Verfahren zur Erzeugung tiefer Temperaturen findet. (Abpumper der Gasphase.)

Tabelle 32.

Adsorptionstemperatur 25° C.

A in Litern	% H_2O des Gels	Cal (Wasserglasgel)	Cal ($SiCl_4$–Gel)
0,243	5,4	29,5	—
1,025	5,3	30,0	—
1,020	4,4	—	28
0,316	2,4	—	23,5
0,534	1,2	15	—
0,290	1,1	—	17,0
0,135	0,1	11,8	—

Obige Tabelle zeigt, daß mit fortschreitender Entwässerung der auftretende calorische Effekt immer kleiner wird, und bei einem Gel von 0,1% Wasser sich der Wärmetönung nähert, die aus den Isothermen eines wasserfreien Gels zu 12,1 Cal gefunden wurde.

[1]) R. SCHWARZ u. E. MENNER, Ber. **57** (1924), 1477.

[2]) R. SCHWARZ u. H. RICHTER, Ber. **60** (1927), 1111.

Zusammenfassung.

1. Es wurden Adsorptions-Isothermen von Kohlendioxyd an Kieselsäuregel in einem Temperaturintervall von $-21{,}2^0$ bis 100^0 C und in einem Druckbereich von 0,1—760 mm Hg aufgenommen.

2. Es wurde gefunden, daß die aus diesen Isothermen ausgerechnete Größe der Adsorptionswärme eine etwa lineare Temperaturabhängigkeit zeigt.

3. Die Abstoßungskonstante α' der MAGNUS'schen Zustandsgleichung für höhere Drucke wurde für die einzelnen Isothermen konstant gefunden.

4. Versuche mit Kieselgelen verschiedenen Wassergehaltes zeigten, daß letzterer auf den Verlauf der Adsorptions-Isothermen von Kohlendioxyd ohne nennenswerten Einfluß ist.

5. Versuche, andere Absorbentien (TiO_2, ZrO_2, CaF_2, BaF_2, $BaSO_4$, $NiBr_2$) zu finden, die sich gegenüber Kohlendioxyd ähnlich wie Kieselgel verhalten, hatten nicht das gewünschte Ergebnis, da diese Adsorbentien infolge des Trocknungs- und Entgasungsprozesses wahrscheinlich chemische Reaktionsfähigkeit der Kohlensäure gegenüber zeigten.

6. Es wurde die Sorption von Ammoniak an Kieselgel und der Einfluß des im Gel restierenden Wassers untersucht. Aus Adsorptions-Isothermen an einem praktisch wasserfreien Gel wurde die Adsorptionswärme (Q) als Funktion des Druckes berechnet und durch Extrapolation auf den Druck O die Größe von Q ermittelt.

Die an einem stark entwässerten Gel (Wassergehalt 0,1 %) calorimetrisch bestimmte Wärmetönung zeigte eine gute Übereinstimmung mit dem aus Isothermen ermittelten Wert.

Frankfurt a. M., *Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1928.

Die Einwirkung von Ozon auf Alkaliazid.

Persalpetrige Säure I.

Von Karl Gleu und Ernst Roell.

Mit 4 Figuren im Text.

I. Übersicht über die bisherigen rein chemischen Oxydationen der Stickstoffwasserstoffsäure.

Die Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure ist häufig untersucht worden. Dabei zeigt sich, daß die bisher angewandten Oxydationsmittel in alkalischer Lösung überhaupt ohne Einwirkung sind, während in saurer Lösung eine größere Zahl von Oxydationen der Stickstoffwasserstoffsäure bekannt ist. An der Grenze steht das Hypobromit, das noch in schwach alkalischer Lösung langsam Alkaliazide unter Bildung von Stickstoff oxydiert[1]), während nach Zusatz von überschüssigem Alkali, wenigstens in verdünnteren Lösungen, praktisch überhaupt keine Reaktion mehr stattfindet.

In neutraler Lösung ist besonders die Oxydation durch Jod interessant, die erst nach Zusatz von Thiosulfat, Sulfid oder Schwefelkohlenstoff einsetzt.[2]) Die Stickstoffwasserstoffsäure wird dabei zu elementarem Stickstoff oxydiert:

$$NaN_3 + J_2 = NaJ + 3/2N_2 .$$

Bei Gegenwart der genannten Stoffe verläuft die Reaktion so glatt, daß man darauf eine quantitative Bestimmung der Alkaliazide gründen kann, indem man entweder nach Auslösung durch Thiosulfat den gebildeten Stickstoff gasvolumetrisch bestimmt (Raschig l. c.) oder nach Zusatz von Schwefelkohlenstoff das überschüssige Jod mit Arsenit zurückmißt (Feigl u. Chargaff l. c.).

Auf Silberazid wirkt Jod anders ein. Dabei entsteht nach Hantzsch[3]) Jodazid ohne Entwicklung von gasförmigem Stickstoff: $AgN_3 + J_2 = AgJ + N_3J$.

---

[1]) Spencer, J. Ch. Soc. London **127** (1925), 216.

[2]) Raschig, Ber. **48** (1915), 2088; Raschig, Schwefel- u. Stickstoff-Studien 1924, S. 201; Browne u. Hoel, J. Am. Chem. Soc. **44** (1922), 2106; Feigl, Z. f. analyt. Chem. **74** (1928), 369; Feigl u. Chargaff **74** (1928), 376.

[3]) Hantzsch, Ber. **33** (1900), 522.

In saurer Lösung sind die schwächeren Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd, Jodsäure und Ferrisalze ohne Einwirkung auf Stickstoffwasserstoffsäure, Chlorsäure und Überschwefelsäure oxydieren langsam und unvollständig[1]); glatt und vollständig reagieren dagegen Cerisalze[2]), unterchlorige Säure[3]) und salpetrige Säure.[4]) Von diesen drei Stoffen wirken nur die Cerisalze im eigentlichen Sinne oxydierend, während mit unterchloriger Säure und salpetriger Säure Kondensation eintritt. Cerisalze oxydieren die Stickstoffwasserstoffsäure glatt zu Stickstoff: $2\,Ce(SO_4)_2 + 2\,HN_3 = Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + 3\,N_2$. Man kann diese Reaktion in der Form zur quantitativen Bestimmung der Stickstoffwasserstoffsäure ausnutzen, daß man entweder den entwickelten Stickstoff gasvolumetrisch mißt (Sommer u. Pincas l. c.) oder gemessenes Cerisulfat im Überschuß zugibt und den Überschuß jodometrisch zurückbestimmt (Martin l. c.).

Unterchlorige Säure und Stickstoffwasserstoffsäure kondensieren sich in saurer Lösung glatt ohne jede Spur von Stickstoffentwicklung zu Chlorazid: $HClO + HN_3 = N_3Cl + H_2O$.

Analog kann man sich die Reaktion mit salpetriger Säure vorstellen:

$$HNO_2 + HN_3 = N_3NO + H_2O,$$
$$N_3NO = N_2 + N_2O.$$

Das primär entstehende N_3NO zerfällt unter den bisher angewandten Bedingungen sofort in Stickstoff und Stickoxydul. Auch diese Reaktion ist für die quantitative Analyse ausgenutzt worden. Sommer u. Pincas (l. c.) bestimmen salpetrige Säure, indem sie mit gemessener Natriumazidlösung im Überschuß versetzen und den Azidüberschuß gasvolumetrisch mit Cerisalz zurückbestimmen; Oliveri-Mandala (l. c.) fängt zu demselben Zweck das insgesamt entwickelte Gas $N_2 + N_2O$ über Quecksilber auf und bestimmt aus dem Gesamtvolumen die Menge vorhandener salpetriger Säure.

Es mag an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß man auf die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Stickstoffwasserstoffsäure eine besonders einfache acidimetrische Bestimmung von Alkaliaziden gründen kann. Wie aus der Reaktionsgleichung

---

[1]) Riegger, J. Am. Chem. Soc. **33**, 1569.

[2]) Sommer u. Pincas, Ber. **48** (1915), 1963; Martin, J. Am. Soc. **49** (1927), 2133.

[3]) Raschig, Ber. **41** (1908), 4194; Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien 1924, S. 202.

[4]) Thiele, Ber. **41** (1908), 2808; Sommer, Ber. **48** (1915), 1833; Sommer u. Pincas, Ber. **48** (1915), 1963; Oliveri-Mandala, Gazz. Chim. Ital. **51**, I (1921), 138.

$HN_3 + HNO_2 = N_2 + N_2O + H_2O$ ersichtlich ist, verschwinden zwei Säureäquivalente auf ein Molekül Stickstoffwasserstoffsäure, so daß man durch Ermittlung dieses Säureverlustes ein Maß für die vorhandene Stickstoffwasserstoffsäure erhält. Man führt die Azidbestimmung in der Form aus, daß man das gegen Phenolphthalein neutrale Gemisch aus Natriumazid und überschüssigem nicht gemessenem Natriumnitrit in überschüssige gemessene n/10-Schwefelsäure fließen läßt und nach kurzem Umschütteln den Überschuß an Säure mit n/10-NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Kontrollbestimmungen mit eingestellten Natriumazidlösungen lieferten nach dieser Methode Werte, die innerhalb von 1% mit dem theoretischen Wert übereinstimmten. Diese Methode empfielt sich besonders dann, wenn neben Azid von vornherein schon Nitrit vorhanden ist, so z. B. zur Analyse des technischen Natriumazids, das schwach nitrithaltig ist.

Auffallend ist, daß in der überschüssige salpetrige Säure enthaltenden Lösung kein Säureverlust nach $3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$ eintritt. Aber besondere Versuche nur mit Nitrit und Schwefelsäure zeigten, daß bei den angewandten Verdünnungen und Zeiten wohl der Permanganattiter abnimmt, nicht aber der Säuretiter, so daß unter diesen Bedingungen nur eine Oxydation nach $HNO_2 + O = HNO_3$ stattfindet. Eine solche Reaktion ist selbstverständlich auf die acidimetrische Azidbestimmung ohne Einfluß.

Während es sich bei den zuletzt besprochenen Oxydationen der Stickstoffwasserstoffsäure um praktisch momentane und in genauen stöchiometrischen Verhältnissen verlaufende Reaktionen handelt, weist die Einwirkung von Permanganat auf Stickstoffwasserstoffsäure kompliziertere Verhältnisse auf. Die Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure durch Permanganat ist zuerst von Dennis und Browne[1]), später von Raschig[2]) untersucht worden. Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß die Oxydation auffallend langsam verläuft. Das Verhältnis zwischen Permanganatverbrauch und oxydierter Stickstoffwasserstoffsäuremenge entspricht keinem genauen stöchiometrischen Wert, und das entwickelte Gas besteht nicht nur aus Stickstoff, sondern enthält daneben bis zu 8% Sauerstoff. In der Lösung kann man nach der Oxydation Salpetersäure nachweisen.

---

[1]) Dennis u. Browne, J. Am. Chem. Soc. **26**, 577; Z. anorg. Chem. **40** (1904), 102.

[2]) Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien 1924, S. 205.

Besonders auffallend ist die Beobachtung von Raschig (l. c.), daß die mit Permanganat versetzten sauren Azidlösungen bei der jodometrischen Rücktitration des Permanganats stark nachblauen. Dieses Nachblauen kann nicht von salpetriger Säure herrühren, denn dann geht es stets von der Oberfläche der Flüssigkeit aus, während sich in den oxydierten Azidlösungen das Nachblauen sofort in der gesamten Flüssigkeit zeigt. Raschig führt diese Erscheinung auf die intermediäre Bildung von N_3OH zurück, eine Substanz, die das Analogon der unterchlorigen Säure darstellen soll. Besonders kräftig zeigt sich das Nachblauen, wenn man in möglichst schwach saurer Lösung oxydiert.

Es lag nach diesen Beobachtungen Raschig's äußerst nahe, die Stickstoffwasserstoffsäure in alkalischer Lösung zu oxydieren, denn es war anzunehmen, daß die neue Substanz als Säure in alkalischer Lösung in Form der Salze viel beständiger ist. Nun ist man aber in der Anwendung des Permanganats als Oxydationsmittel für Stickstoffwasserstoffsäure auf saure Lösungen beschränkt, denn in neutraler oder gar alkalischer Lösung findet keine Reaktion statt. Auch die übrigen starken Oxydationsmittel (z. B. NaOCl und NaOBr) wirken, wie schon zu Anfang gesagt wurde, kaum oder gar nicht auf Alkaliazidlösungen ein. Deshalb wurde die Einwirkung des stärksten Oxydationsmittels, des Ozons, auf Alkaliazidlösungen in Angriff genommen.

II. Allgemeine Betrachtungen und Ergebnisse bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Ozon und Azid.

Leitet man ozonisierten Sauerstoff mit einem Gehalt von etwa 10% Ozon in etwa n/1-NaN_3-Lösung ein, so beobachtet man schon nach wenigen Minuten eine schwache Gelbfärbung, die zunehmend intensiver wird, bis man nach einigen Stunden Ozonisierung tief orangerote Lösungen erhält. Ozonisiert man noch weiter, so nimmt die Farbtiefe wieder ab; die Lösungen werden schwach gelb wie zu Anfang und schließlich ganz farblos. Diese bis zur Entfärbung ozonisierten Lösungen zeigen alkalische Reaktion, sie enthalten kein Azid mehr, dafür aber Nitrit und Nitrat.

Das Ozon wird selbst bei einem lebhaften Gasstrom von der Natriumazidlösung praktisch vollständig aufgenommen, wenigstens zu Anfang der Ozonisierung, wo noch genügend Azid vorhanden ist und die Lösung noch nicht zu viel freies Alkali enthält. Wenn man der Azidlösung gleich zu Anfang freies Alkali zusetzt, so

treten genau dieselben Erscheinungen auf, nur ist die Ozonabsorption durch die stark alkalische Lösung nicht mehr quantitativ.

Da eine in alkalisch wäßriger Lösung beständige orangerote Verbindung, die außer den Bestandteilen Alkali und Wasser ihrer Herstellung nach nur Stickstoff und Sauerstoff enthalten kann, bisher nicht beschrieben ist, so muß es sich bei diesem Einwirkungsprodukt von Ozon auf Natriumazidlösung um eine bisher unbekannte Verbindung handeln. Die so erhaltenen gelben bis orangeroten Lösungen riechen Hypochlorit- ähnlich, häufig daneben auch nach NO_2; sie reagieren alkalisch, zerstören Phenolphthalein, wenn man in die Nähe des Neutralpunktes kommt und zeigen starke Oxydationswirkungen. So wird z. B. aus einer ammoniakalischen Manganosalzlösung sofort Braunstein gefällt.

Die gelbe Farbe ist nur in alkalischer Lösung haltbar. Schon in der Nähe des Neutralpunktes, z. B. durch Zusatz von Kaliumbicarbonatlösung findet Zerstörung der Substanz unter Entfärbung statt, erst recht natürlich durch Zusatz von überschüssiger Säure. Beim langsamen Erhitzen der gelben Lösungen tritt zunächst eine Farbvertiefung ein, beim weiteren Erhitzen noch unterhalb des Siedepunktes beobachtet man starke Gasentwicklung unter gleichzeitiger Entfärbung. Die Beständigkeit der gelben Lösungen wächst durch Zusatz von Alkali. Auch in der Kälte findet langsame Zersetzung unter Entfärbung statt. Ozonisierte Azidlösungen ohne Zusatz weiteren Alkalis zeigen schon am nächsten Tage Entfärbung, stark alkalische Lösungen halten sich länger.

Versuche zur Isolierung der neuen Substanz.

Aus der Größenordnung der beim Erhitzen entwickelten Gasmengen oder der Oxydationswirkungen ergibt sich, daß es sich nicht etwa um Spuren einer neuen Substanz handeln kann, sondern daß die Menge des gelben Körpers durchaus mit der Menge des angewandten Azids vergleichbar ist. Deshalb erschien es nicht unmöglich, den neuen Stoff aus den ozonisierten Azidlösungen zu isolieren.

Da man so gut wie sicher annehmen konnte, daß es sich bei der neuen Substanz um eine Säure handelt, die in der alkalischen Lösung in Form ihres leichtlöslichen Natriumsalzes vorliegt, so wurde versucht, ein schwerer lösliches Schwermetallsalz auszufällen. Wegen der notwendigen Alkalität der Lösungen kam direkt nur das einwertige Thallium in Frage, das nicht schon durch Alkali

allein gefällt wird. Mit einer gesättigten Thallonitratlösung ließen sich aber keine Fällungen erzielen. Versuche, andere Schwermetalle in Form von Komplexsalzen zur Fällung der gelben Substanz aus der wäßrigen Lösung zu benutzen, verliefen ebenfalls ergebnislos. Freilich wurde nicht viel Mühe auf diese Versuche verwandt.

Nun wurde versucht, direkt das Natriumsalz aus den ozonisierten Azidlösungen zu isolieren. Durch Ausfrieren des Wassers gelangt man zu konzentrierteren Lösungen, die aber, noch bevor eine Kristallisation einsetzt, sich schon in der Kälte zersetzen, so daß auf diesem Wege das Natriumsalz nicht zu gewinnen war.

Dann wurden organische mit Wasser mischbare Flüssigkeiten zur Ausfällung des Natriumsalzes herangezogen. Alkohol und Pyridin fällen nicht, dagegen gelingt es, aus den orangeroten Lösungen durch Aceton oder durch ein geeignetes Gemisch aus Alkohol und Äther gelbe feste Massen auszufällen, die aber besonders bei Verwendung von Aceton sich innerhalb weniger Augenblicke ohne Gasentwicklung entfärben.

Da diese Zersetzung durch die verhältnismäßig reaktionsfähigen Stoffe Alkohol und Aceton hervorgerufen sein konnte, so wurde weiter Dioxan[1]) als Fällungsmittel benutzt, das neben der Eigenschaft sich in jedem Verhältnis mit Wasser zu mischen, besonders große chemische Inaktivität besitzt. Man kann das Dioxan durch geeignete fraktionierte Destillation des technischen Produktes (bezogen von der I. G. Ludwigshafen) leicht rein erhalten. Mit Dioxan ließen sich aus den ozonisierten Azidlösungen gelbe feste Massen ausfällen, die verhältnismäßig beständig waren. Als aber die gelben ausgefällten Produkte zur Entfernung der Reste von Dioxan scharf abgesaugt wurden, zeigte sich, daß der Rückstand auf der Nutsche weiß wurde, aber nicht durch Zersetzung, denn die gelbe Substanz blieb erhalten und ging als dickes Öl durch das Filter. Offenbar fällt das Dioxan nur das vorhandene Azid, Nitrit und Nitrat kristallinisch aus, während die gelbe Substanz in Form einer konzentrierten Lösung mit heruntergerissen wird. Nach diesem Beweis der großen Wasserlöslichkeit des Natriumsalzes wurde auf weitere Isolierungsversuche aus der wäßrigen Lösung verzichtet.

Man konnte nach diesen fehlgeschlagenen Versuchen daran denken, das Natriumazid in nichtwäßriger Lösung zu ozonisieren, um so leichter zu einer Isolierung des Produktes zu gelangen. Als

[1]) Anschütz u. Broeker, Ber. 59 (1926), 2844.

Lösungsmittel bietet sich besonders das wasserfreie flüssige Ammoniak dar, in welchem Natriumazid leicht löslich ist.[1]) Es wurde eine etwa m/1-Natriumazidlösung in flüssigem Ammoniak zwischen -50^0 und -60^0 ozonisiert. Dabei zeigte sich sofort beim Einleiten des ozonisierten Sauerstoffs eine tiefe orangerot-Färbung, die aber nicht durch ein Einwirkungsprodukt von Ozon auf Natriumazid verursacht ist, sondern immer auftritt, wenn man Ozon in flüssiges Ammoniak unterhalb -50^0 einleitet.[2]) Die Farbe blieb vom ersten Augenblick des Ozonisierens an immer in derselben Intensität bestehen. Nach etwa 3 Stunden wurde der Ozonstrom abgestellt und das Gefäß zur Verdampfung des Ammoniaks aus dem Kältebad herausgenommen. Dabei trat noch, bevor das Ammoniak zu sieden begann, völlige Entfärbung ein.

Offenbar kann der bei der Ozonisierung von wäßrigem Natriumazid entstehende gelbe Stoff durch Ozonisierung von Natriumazid in flüssigem Ammoniak nicht erhalten werden. Die auftretende Orangefärbung ist allein durch die Einwirkung von Ozon auf Ammoniak bedingt. Ein Angriff des Natriumazids findet kaum statt; nach Abdampfen des Ammoniaks wurde fast das gesamte Natriumazid unverändert vorgefunden.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß auch bei der Einwirkung von Ozon auf festes trockenes Alkaliazid der in wäßriger Lösung beobachtete gelbe Körper nicht zu erhalten ist. Beim Überleiten von ozonisiertem Sauerstoff über festes Natriumazid ist eine sichtbare Einwirkung überhaupt nicht zu bemerken.

Zersetzung durch Erhitzen und Reduktion mit Arsenit.

Nachdem so alle Versuche, den bei der Ozonisierung von Natriumazidlösungen entstehenden farbigen Stoff zu isolieren, fehlgeschlagen waren, mußte versucht werden, allein aus den Reaktionen der Lösung die Natur und Zusammensetzung des neuen Körpers zu ermitteln. Dazu ist selbstverständlich erforderlich, das System auf lauter bekannte Stoffe zurückzuführen. Am übersichtlichsten ohne jede Komplikation, die durch Einführen neuer chemischer Agenzien entstehen könnte, gelingt diese Umwandlung in bekannte Substanzen durch Erhitzen der Lösungen.

---

[1]) Friedrichs, Z. anorg. Chem. **84** (1914), 373.

[2]) Manchot u. Kampschulte, Ber. **40** (1907), 4984; Manchot, Ber. **46** (1913), 1089.

Wenn man, um möglichst große Mengen des neuen Stoffes in Anwendung zu bringen, bis zur maximalen Farbintensität ozonisierte Natriumazidlösungen erhitzt, so entwickeln sich große Mengen an Gas und es hinterbleibt eine farblose Lösung. Das Gas besteht aus Stickstoff, Stickoxydul und Sauerstoff zu etwa gleichen Volumina, die farblose Lösung enthält außer freiem Alkali nur Natriumazid, Natriumnitrit und Natriumnitrat. Aus diesen Angaben kann man selbstverständlich noch keine Schlüsse auf die Natur des gelben Stoffes ziehen. Aber es zeigt sich, daß einfachere Verhältnisse vorliegen, wenn man nicht die bis zur maximalen Farbintensität ozonisierten Lösungen untersucht, sondern die Grenzfälle ganz kurzer bzw. ganz langer Ozonisierung studiert.

Wir wollen zunächst den Grenzfall der langandauernden Ozonisierung betrachten. Es wurde schon zu Anfang darauf hingewiesen, daß bei weiterem Einleiten von Ozon die orangefarbigen Lösungen an Farbintensität abnehmen. Wenn man nun Lösungen, die durch Ozonisierung über das Farbmaximum hinaus wieder schwach gelb geworden sind, erhitzt, so zeigt sich, daß das entwickelte Gas aus reinem Sauerstoff besteht, also keine Spur Stickoxydul oder Stickstoff enthält. Weiter ist in der durch Erhitzen erhaltenen farblosen Lösung nur Nitrit und Nitrat vorhanden, aber kein Azid. Daraus folgt zunächst, daß die neue Substanz kein Azidoderivat ist, sondern einfach eine Verbindung von Sauerstoff mit Nitrit oder Nitrat. Wenn beim Erhitzen der bis zur maximalen Farbintensität ozonisierten Lösungen das entwickelte Gas neben Sauerstoff noch Stickstoff und Stickoxydul enthält, so kann diese Tatsache nur darauf beruhen, daß der neue Körper beim Erhitzen nicht nur zerfällt, sondern gleichzeitig mit noch vorhandenem Azid in alkalischer Lösung reagiert.

Setzt man zu solchen noch Azid enthaltenden ozonisierten Lösungen viel Alkali im Überschuß hinzu und erhitzt dann, so besteht das entwickelte Gas wesentlich aus Sauerstoff, und der Gehalt an Stickstoff und Stickoxydul nimmt gleichförmig ab in dem Maße, wie man mit der Alkalikonzentration hochgeht. Nach Vermischen von gleichen Volumina ozonisierter Azidlösung mit Natriumhydroxyd 1 : 1 enthält das beim Kochen entwickelte Gas praktisch nur Sauerstoff und nur Spuren von Stickstoff und Stickoxydul. Durch Zusatz von viel überschüssigem Alkali kann man also die Reaktion des gelben Körpers mit dem Azid fast völlig verhindern. Die selbstverständliche Erklärung dieser Beobachtung besteht darin, daß die

farbige Substanz offenbar das Alkalisalz einer sehr schwachen Säure ist, dessen hydrolytische Dissoziation in stark alkalischer Lösung so weit zurückgedrängt ist, daß keine Reaktion mit Azid mehr stattfinden kann.

Die Vereinfachung im Grenzfall langer Ozonisierung besteht also darin, daß es gelingt, das Azid aus der Lösung völlig zu entfernen, noch bevor der gelbe Körper ebenfalls durch das Ozon oxydiert ist. Die weiteren Versuche, von denen jetzt zunächst die Rede sein soll, wurden immer mit solchen azidfreien Lösungen ausgeführt. Die Prüfung auf Abwesenheit von Azid kann nach obigen Ausführungen in der Weise vorgenommen werden, daß man das beim Kochen entwickelte Gas analysiert. Findet sich kein Stickstoff und Stickoxydul darin, so ist in der Lösung kein Azid vorhanden. Nach dem Erhitzen die Lösung zu neutralisieren und dann mit Silbernitrat auf Azid zu prüfen, geht natürlich nicht an, da geringe Mengen an Azid beim Erhitzen durch den gelben Stoff vollständig oxydiert werden, so daß man in der erhitzten Lösung kein Azid mehr findet, auch wenn es in der Lösung vor dem Erhitzen noch vorlag.

Man kann aber trotzdem zu einem bequemen Nachweis von Azid in den Lösungen gelangen, wenn man durch ein geeignetes Reduktionsmittel in der Kälte den gelben Körper zerstört, ohne daß Azid angegriffen wird und dann das Azid mit Silbernitrat nachweist. Ein solches Mittel ist der Formaldehyd. Man versetzt die gelbe alkalische Lösung in der Kälte mit verdünntem Formaldehyd, wobei sofortige Entfärbung eintritt. Dann wird vorsichtig unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit ~ n/10-Salpetersäure neutralisiert und Silbernitrat zugesetzt. Der überschüssige Formaldehyd und das gebildete Formiat stören nicht; eine Reduktion des Silbernitrats findet in gegen Phenolphthalein neutraler Lösung nicht statt, sondern nur bei Gegenwart von freiem Alkali. Über diese Reaktion des gelben Körpers mit Formaldehyd wird später noch genauer berichtet.

Es kam nun zunächst darauf an, die Oxydationswirkungen des gelben Körpers auf Reduktionsmittel quantitativ zu verfolgen, um festzustellen, ob die so ermittelte Menge von aktivem Sauerstoff mit der beim Erhitzen entwickelten Menge gasförmigen Sauerstoffs übereinstimmt. Als Reduktionsmittel kommen selbstverständlich nur solche in Frage, die in alkalischer Lösung angewandt werden können, da in neutraler oder saurer Lösung sofort Zersetzung der Substanz

eintritt. Hydrosulfit, Hydrazin, Formaldehyd, alkalische Zinn-(2)-salzlösung, 3 wertiges Antimon (in Gestalt von Brechweinstein) und Arsenit bewirken im Überschuß angewandt fast momentane Entfärbung der ozonisierten Lösungen. Wasserstoffsuperoxyd wird dagegen in der Kälte praktisch nicht oxydiert.

Zur quantitativen Erfassung des aktiven Sauerstoffs kann man am bequemsten die in alkalischer Lösung titerbeständige Lösung von Natriumarsenit verwenden, indem man einen Überschuß von Arsenit zugibt und nach Zusatz von Natriumbicarbonat mit Jod zurücktitriert. Dabei ist es gleichgültig, ob man das Arsenit in die gelbe Lösung fließen läßt, oder ob man umgekehrt verfährt; notwendig ist aber das Vorhandensein von reichlich überschüssigem freiem Alkali, da sonst die Bestimmungen zu niedrig ausfallen. Von einer Alkalikonzentration von ~ n/4 an werden die Ergebnisse konstant, selbst wesentlich größere Mengen an Alkali liefern dieselben Werte.

Wenn man nun in zwei getrennten gleich großen Proben derselben ozonisierten Lösung einmal den Arsenitverbrauch und dann die beim Erhitzen entwickelte Sauerstoffmenge bestimmt, so findet man nur eine ungefähre Übereinstimmung der beiden Ergebnisse. Der Arsenittiter zeigt vielmehr etwa 10% mehr aktiven Sauerstoff an, als sich gasförmig beim Kochen entwickelt. Da weiter weder bei der Reduktion durch Arsenit noch beim Kochen Stickstoff gasförmig entweicht, so kann diese Differenz im Oxydationswert nur darauf beruhen, daß der nach dem Erhitzen weniger gefundene Sauerstoff in Gestalt von mehr Nitrat bzw. weniger Nitrit in der Lösung vorliegt. Der schnelleren analytischen Bestimmbarkeit wegen wurde nur der Nitritgehalt der Lösungen nach dem Erhitzen bzw. nach Reduktion mit Arsenit ermittelt. Dabei zeigte sich, daß tatsächlich in den Lösungen nach dem Erhitzen etwa so viel Nitrit weniger vorhanden ist, als dem Unterschied im Oxydationswert entspricht. Wenn nicht der gesamte durch den Arsenittiter angezeigte Sauerstoff beim Erhitzen gasförmig entweicht, so kann dieser Unterschied darauf beruhen, daß ein geringer Teil des gelben Körpers beim Erhitzen das gleichzeitig vorhandene Nitrit zu Nitrat oxydiert.

Zersetzung durch Bicarbonat.

Daß eine solche Oxydation des Nitrits durch den gelben Körper möglich ist, wird besonders durch Versuche über die Zersetzung in neutraler Lösung gestützt. Setzt man gesättigte Kaliumbicarbonatlösung zu der ozonisierten Azidlösung hinzu, so tritt momentane

Entfärbung ein. Dabei entwickelt sich nur sehr wenig Gas, weitaus weniger, als aus derselben Menge ozonisierter Lösung beim Erhitzen entstehen würde. Da sich außer Carbonat nur Nitrit und Nitrat in der zersetzten Lösung vorfinden, so muß praktisch der gesamte aktive Sauerstoff zur Oxydation des Nitrits in Nitrat verbraucht sein. Tatsächlich findet man auch nach Zersetzung durch Kaliumbicarbonat viel weniger Nitrit als in den durch Arsenit reduzierten Lösungen. Der Unterschied im Nitritgehalt ist so groß wie man erwarten muß, wenn der aktive Sauerstoff von dem Nitrit in Form von Nitrat gebunden wird.

Eine solche Oxydation des Nitrits unter diesen Bedingungen erscheint durchaus möglich, wenn man als Vergleich die Oxydation des Nitrits durch das ähnlich wirkende Hypochlorit heranzieht. Kortész[1]) hat von dieser Reaktion gezeigt, daß sie in neutraler Lösung quantitativ unter Bildung von Nitrat verläuft.

Reaktion mit Formaldehyd.

Wir haben bisher genauer nur die Reduktion des gelben Körpers durch Arsenit betrachtet. Von den zahlreichen momentan wirkenden Reduktionsmitteln sind weiter in ihrer Einwirkung auf die ozonisierten Azidlösungen quantitativ untersucht worden Stannit, 3wertiges Antimon in Form von Brechweinstein und Formaldehyd. Alle diese Mittel wurden im Überschuß in alkalischer Lösung angewandt und in geeigneter Weise zurücktitriert. Dabei liefern Stannit und Antimonit nichts Neues; man findet durch diese Substanzen etwa dieselbe Menge aktiven Sauerstoff wie bei Anwendung von Arsenit.

Dagegen verhält sich der Formaldehyd durchaus verschieden. Wenn man als n/10 eine solche Formaldehydlösung bezeichnet, von der 1 cm^3 einem cm^3 n/10-Jod entspricht, so findet man, daß dieselbe Menge ozonisierter Lösung nur halb so viel n/10-Formaldehyd verbraucht wie n/10-Arsenit. Der Formaldehyd hat also der gelben Substanz gegenüber den doppelten Reduktionstiter wie gegen Jod. Nun wird durch Jod der Formaldehyd zu Ameisensäure oxydiert; der doppelte Reduktionswert wäre daher leicht verständlich, wenn der Formaldehyd durch die gelbe Substanz nicht in Ameisensäure, sondern in Kohlensäure übergeführt würde. Aber schon die Tatsache, daß Formiat auf den gelben Körper nicht reduzierend einwirkt, läßt

[1]) Kortész, Z. anal. Chemie. 74 (1928), 105; 70 (1927), 89; Z. angew. Chem. 36 (1923), 595.

vermuten, daß der Formaldehyd nur bis zur Formiatstufe aufoxydiert wird. Tatsächlich kann man durch quantitative Analyse leicht zeigen, daß nur Formiat aus dem Formaldehyd entsteht. Man setzt zu diesem Zweck zu einer bestimmten Menge gelber Lösung genau halb so viel Formaldehyd, wie dieselbe Menge der ozonisierten Lösung Arsenit verbraucht. Dann findet gerade Entfärbung statt und es ist noch kein überschüssiger Formaldehyd in der Lösung vorhanden. Titriert man nun in der Hitze das gebildete Formiat in alkalischer Lösung mit Permanganat, so verbraucht man genau so siel n/10-Permanganat (n/10 selbstverständlich bezogen auf den Übergang $Mn^{VII} \rightarrow Mn^{IV}$), wie man n/10-Formaldehyd angewandt hat. Das bedeutet, daß der Formaldehyd bei der Oxydation durch den gelben Körper quantitativ in die Formiatstufe übergeführt wird.

Damit steht also fest, daß bei völliger Zersetzung der gelben Substanz nur die Hälfte des aktiven Sauerstoffs (gemessen durch den Arsenittiter) auf den Formaldehyd übergeht; die andere Hälfte muß demgemäß anderweitig verbraucht werden. Wenn man die geringe Gasentwicklung, die sich immer beim Zusatz von Formaldehyd zeigt, unberücksichtigt läßt, so ist klar, daß sich diese zweite Hälfte des aktiven Sauerstoffs in Form von mehr Nitrat bzw. weniger Nitrit in der Lösung vorfinden muß. Tatsächlich zeigt die quantitative Bestimmung des Nitrits, daß nach Reduktion mit Formaldehyd verglichen mit der Reduktion durch Arsenit so viel Nitrit weniger vorhanden ist, als sei fast die Hälfte des aktiven Sauerstoffs zur Oxydation des Nitrits in Nitrat verwandt worden. Wenn die Nitritdifferenz nicht genau der Hälfte des aktiven Sauerstoffs entspricht, sondern etwas kleiner ist, so liegt das offenbar daran, daß das bei der Reduktion mit Formaldehyd in geringer Menge entweichende Gas aus Sauerstoff besteht.

Zur Erklärung dieser auffallenden Beobachtungen kann man annehmen, daß sich primär bei der Oxydation des Formaldehyds durch den gelben Körper gar nicht Ameisensäure, sondern eine um ein Sauerstoffatom reichere Perameisensäure bildet, die zum geringen Teil in elementaren Sauerstoff und Ameisensäure zerfällt, zum weitaus überwiegenden Teil aber das vorhandene Nitrit zu Nitrat oxydiert und dabei selbst in die gewöhnliche Ameisensäure übergeht.

Oxydation durch Permanganat.

Aus den bisherigen Beobachtungen ergibt sich, daß es sich bei der durch Ozonisieren von Alkaliazidlösungen erhaltenen farbigen

Substanz um einen stark oxydierenden Stoff handelt, der Sauerstoff an Nitrit oder Nitrat gebunden enthält. Es kommt nun vor allem darauf an festzustellen, in welcher Form der Sauerstoff gebunden ist. Auf diese Frage gibt eine Beobachtung Antwort, die zeigt, daß außer durch oxydierende Wirkung die Substanz sich durch ein beträchtliches Reduktionsvermögen auszeichnet. Die reduzierenden Eigenschaften des gelben Körpers geben sich starken Oxydationsmitteln gegenüber zu erkennen.

Versetzt man eine alkalische ozonisierte Azidlösung mit Permanganat, so färbt sich die Lösung unter Manganatbildung sofort tief grün und gleichzeitig tritt lebhafte Gasentwicklung ein. Verwendet man einen reichlichen Überschuß an Permanganat, so scheidet sich keine Spur Braunstein ab als Zeichen dafür, daß nur die Reduktion bis zur Manganatstufe sehr rasch erfolgt. Beim Zusatz von wenig Permanganat bildet sich zuerst auch die rein grüne Manganatlösung, aber allmählich tritt Braunstein auf, indem nun das Manganat langsam auf den noch vorhandenen gelben Körper oxydierend einwirkt. Für die quantitative Untersuchung der Oxydation des gelben Körpers durch Permanganat ist es vorteilhaft, mindestens so viel Permanganat zuzusetzen, daß schon der Übergang in die Manganatstufe zur völligen Oxydation der gelben Substanz ausreicht. Man erreicht so eine sehr schnelle Oxydation ohne Braunsteinabscheidung, was für die quantitative Bestimmung wesentlich ist, da Braunstein die ozonisierte Substanz katalytisch zersetzt.

Das bei der Permanganatoxydation entstehende Gas besteht aus reinem Sauerstoff, und die quantitative Bestimmung zeigt, daß genau doppelt so viel Sauerstoff sich bildet als beim Erhitzen derselben Menge des gelben Körpers frei wird. Weiter kann man den Permanganatverbrauch bestimmen, indem man in alkalischer Lösung den Überschuß mit Arsenit unter Zinkoxydzusatz zurücktitiert. Dabei findet man, daß der Permanganatverbrauch zur Oxydation des gelben Körpers ungefähr übereinstimmt mit dem Arsenitverbrauch zur Reduktion des Stoffes. Wenn man überdies in einer weiteren Probe mit gemessenem überschüssigem Permanganat zunächst in alkalischer Lösung den gelben Körper total oxydiert, dann ansäuert und nun erst in saurer Lösung zurücktitriert, so gibt die Differenz des Permanganatverbrauchs zwischen alkalisch + saurer und nur alkalischer Oxydation offenbar den Nitritgehalt nach der Oxydation mit Permanganat. Die so bestimmte Menge Nitrit ist etwa gleich dem entsprechenden Wert nach Reduktion mit Arsenit. Daraus folgt

sofort, daß auch der Nitratgehalt in beiden Fällen gleich ist, da kein Stickstoff gasförmig entsteht.

Wir erhalten also bei dem Vergleich zwischen Oxydations- und Reduktionswirkung des gelben Körpers folgendes Ergebnis:

1. Nitrit- und Nitratgehalt sind gleich,
2. der Oxydationstiter stimmt mit dem Reduktionstiter überein,
3. bei der Oxydation des gelben Körpers bildet sich doppelt so viel gasförmiger Sauerstoff, als dem eigenen Oxydationswert des gelben Stoffes entspricht.

Das sind aber genau die Eigenschaften, die man erwarten müßte, wenn in der Lösung nur Wasserstoffsuperoxyd neben Nitrit und Nitrat vorhanden wäre. Bezeichnet man ein Reduktionsäquivalent mit H, ein Oxydationsäquivalent mit OH, so bestehen die einfachen Gleichungen:

$$\begin{aligned} H_2O_2 + 2H &= 2H_2O \\ H_2O_2 + 2OH &= 2H_2O + O_2 \\ H_2O_2 &= H_2O + \tfrac{1}{2}O_2, \end{aligned}$$

aus denen sofort die oben erwähnten Beziehungen folgen. Nun kann man aber leicht zeigen, daß die ozonisierten Azidlösungen keine Spur freies Wasserstoffsuperoxyd enthalten. Wasserstoffsuperoxydlösungen zeigen nämlich bei der Einwirkung auf alkalisches Permanganat die Eigenschaft, selbst in ganz verdünnten Lösungen momentan Braunstein zu fällen, ohne daß Manganatbildung zu beobachten wäre. Wendet man einen Überschuß von Permanganat an, so bleibt der Überschuß als solcher erhalten, während der reagierende Teil des Permanganats vollständig zu Braunstein reduziert wird. Die ozonisierten Azidlösungen liefern dagegen mit überschüssigem Permanganat überhaupt keinen Braunstein; beim Zusatz von nur einem Tropfen n/10-Permanganat zu der gelben Lösung bleibt die reine Grünfärbung einige Minuten lang bestehen, während ein Tropfen n/10-Wasserstoffsuperoxyd momentan die Grünfärbung wegnimmt. Damit ist bewiesen, daß keine Spur von freiem Wasserstoffsuperoxyd in den ozonisierten Azidlösungen enthalten ist.

Wenn trotzdem die Lösungen sich gegen Oxydations- und Reduktionsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd verhalten, so kann die Erklärung nur darin bestehen, daß die gelbe Substanz ein Derivat des Wasserstoffsuperoxyds ist. Nun sprechen alle Eigenschaften dafür, daß die gelbe Substanz eine Säure ist, die in der alkalischen Lösung in Form ihres Alkalisalzes vorliegt; man kann z. B. aus den gelben alkalischen Lösungen die Substanz nicht mit organischen

Lösungsmitteln wie Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ausschütteln. Wir haben demgemäß allen Grund, die gelbe Substanz als Persäure zu betrachten. Da nun in den zersetzten Lösungen nur salpetrige und Salpetersäure vorhanden sind, so muß es sich um eine persalpetrige oder Persalpetersäure handeln.

Katalytische Zersetzung durch Braunstein.

Die Eigenschaften eines Wasserstoffsuperoxydderivates zeigen sich weiter darin, daß die gelbe Substanz ähnlich wie Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte katalytisch durch Braunstein zersetzt wird. Das bei dieser Zersetzung entwickelte Gas besteht aus reinem Sauerstoff und die quantitative Bestimmung desselben zeigt, daß genau so viel Sauerstoff entwickelt wird, wie beim Erhitzen derselben Menge ozonisierter Lösung entsteht.

Es ist auffallend, daß die 3 Bestimmungen des gasförmig entwickelten Sauerstoffs beim Kochen, bei der katalytischen Zersetzung durch Braunstein und bei der Oxydation durch Permanganat (doppelte Menge Sauerstoff) innerhalb von 1% übereinstimmen, während der Verbrauch an Arsenit und an Permanganat mit diesen Gasanalysen nur ungefähr, aber nicht genau äquivalent ist. Nun wurde bei der Besprechung der Zersetzung durch Kochen angegeben, daß der Mindergehalt an gasförmig entwickeltem Sauerstoff gegenüber dem durch den Arsenittiter angezeigten aktiven Sauerstoff durch eine teilweise Nitritoxydation seine Erklärung findet. Genau so beobachtet man nun auch in den durch Braunstein katalytisch zersetzten Lösungen entsprechend weniger Nitrit als nach Reduktion mit Arsenit, so daß man auch in diesem Fall eine geringe Nitritoxydation annehmen muß. Immerhin zeigen die beim Permanganatverbrauch in bezug auf den Arsenittiter beobachteten Schwankungen, daß noch kleine Nebenreaktionen vorliegen, die wahrscheinlich durch einen geringen NO_2-Gehalt der Lösung verursacht sind. Die Lösungen riechen schwach nach NO_2, der NO_2-Gehalt könnte vielleicht durch eine geringe Abspaltung von NO durch den gelben Körper bedingt sein.

Einwirkung von Hypochlorit.

Da die gelbe Substanz ein Wasserstoffsuperoxydderivat ist, so lag es nahe, die Oxydation außer durch Permanganat noch durch andere Oxydationsmittel zu versuchen, von denen bekannt ist, daß sie freies Wasserstoffsuperoxyd leicht und quantitativ oxydieren. Als solche Mittel kommen besonders Hypochlorit und Hypobromit in

Frage, deren Einwirkung auf den gelben Stoff demgemäß untersucht wurde. Dabei zeigte sich, daß Hypobromit unter Gasentwicklung und Entfärbung der gelben Substanz wohl einwirkt, aber nur langsam, so daß auf eine quantitative Verfolgung des Vorgangs verzichtet wurde.

Hypochlorit reagiert dagegen selbst bei einstündiger Einwirkung in der Kälte überhaupt nicht mit der Substanz. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man zwei gleiche Proben der gelben Lösung, eine ohne, die andere mit titrierter Hypochloritlösung versetzt, aber im übrigen unter denselben Bedingungen stehen läßt. Die Rücktitration beider Proben mit Arsenit liefert dann das Ergebnis, daß der Arsenitverbrauch der Hypochlorit enthaltenden Lösung genau gleich der Summe aus ursprünglich angewandtem Hypochlorit und Arsenitverbrauch der hypochloritfreien gelben Lösung ist. Damit ist ein weiterer Beweis dafür erbracht, daß kein freies Wasserstoffsuperoxyd in den ozonisierten Azidlösungen vorhanden ist. Gleichzeitig erkennt man, daß die Bindung zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Säure in der gelben Persäure besonders stark und ausgeprägt sein muß, da das mit Wasserstoffsuperoxyd momentan reagierende Hypochlorit auf die gelbe Substanz ohne jeden Einfluß ist.

Grenzfall kurzer Ozonisierung.

Wir haben die Aufklärung der bei der Ozonisierung von Alkaliazidlösungen entstehenden gelben Substanz bis zu der Erkenntnis durchgeführt, daß es sich dabei um eine Persäure der salpetrigen oder der Salpetersäure handelt. Es bleibt festzustellen, welche dieser beiden Möglichkeiten in Wirklichkeit vorliegt, und endlich, welche Formel die neue Substanz besitzt.

Bisher haben wir den Grenzfall langer Ozonisierung betrachtet, der sich dadurch als einfach auszeichnet, daß kein Azid in den Lösungen vorhanden ist, so daß Störungen durch die Gegenwart von Azid vermieden werden. Der Nachteil besteht darin, daß man Nitrit und Nitrat im Überschuß erhält, so daß man nicht erkennen kann, an welche dieser Säuren der Sauerstoff gebunden ist und noch viel weniger, wieviel Sauerstoff im Molekül enthalten ist. Zur Lösung dieser Fragen liegt es nahe, den zweiten Grenzfall zu untersuchen, d. h. von reinen Azidlösungen auszugehen und nur kurze Zeit zu ozonisieren. Während dieser kurzen Zeit findet noch keine wesentliche Zersetzung der primär gebildeten Substanz statt, und weiter ist eine Oxydation durch das Ozon zu vernachlässigen, da das Ozon

fast ausschließlich durch das in großem Überschuß vorliegende Azid gebunden wird.

Es wurde diesem Gedankengange folgend eine ~ m/1-Natriumazidlösung, die zur Verhinderung der Zersetzung der gelben Substanz in der zunächst neutralen Lösung von Anfang an ~ n/10 freies Alkali enthielt, nur etwa eine halbe Stunde lang ozonisiert. Versetzt man solche Lösungen mit überschüssigem Arsenit und bestimmt den Gehalt an salpetriger und Salpetersäure, so zeigt sich, daß viel weniger Salpetersäure als salpetrige Säure vorhanden ist; das Verhältnis ist etwa 1 : 7. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung des Arsenitverbrauchs, d. h. des Gehalts an aktivem Sauerstoff, ergibt sich, daß, wenn es sich bei der gelben Substanz um eine Persalpetersäure handelt, auf 1 HNO_3 etwa 6 aktive Sauerstoffatome gebunden sein müßten, dagegen ist der Nitritgehalt etwas größer als dem Verhältnis 1 HNO_2 : 1 Sauerstoffatom entspricht. Schon diese Angaben machen es äußerst unwahrscheinlich, daß eine Persalpetersäure vorliegt, denn es ist unverständlich, daß so viel Sauerstoff auf 1 HNO_3 gebunden sein soll. Dagegen werden diese Beobachtungen viel einleuchtender, wenn man die gelbe Substanz als reine persalpetrige Säure auffaßt. Der geringe Gehalt an Salpetersäure erklärt sich dann ungezwungen durch eine teilweise Zersetzung der Substanz während der halbstündigen Ozonisierung.

Nun kann man aber leicht beweisen, daß die schwache Möglichkeit einer Persalpetersäurestruktur auszuschließen ist. Es wurde schon bei der Erhitzung der azidhaltigen farbigen Lösung darauf hingewiesen, daß das bei der Reaktion des gelben Körpers mit dem Azid entstehende Gas (neben Sauerstoff) Stickstoff und Stickoxydul etwa im Verhältnis 1 : 1 enthält. Wenn man annimmt, daß der gesamte gasförmige Stickstoff nur aus dem Azid durch Oxydation entsteht, so ist ein solches Verhältnis schwer verständlich, dagegen erklärt es sich leicht durch eine Reaktion zwischen salpetriger Säure und Stickstoffwasserstoffsäure: $HNO_2 + HN_3 = N_2 + N_2O + H_2O$.

Nun reagieren aber Azid und Nitrit in alkalischer Lösung auch beim Kochen nicht miteinander, so daß nur die Reaktion des gelben Körpers mit dem Azid dafür verantwortlich zu macheu ist. Das würde bedeuten, daß bei der Reaktion mit Azid der gelbe Körper sich wie ein Derivat der salpetrigen Säure verhält und vor allem, daß auch der Stickstoff der gelben Substanz in Reaktion tritt, so daß man aus dem ($HNO_3 + HNO_2$)-Verlust in der Lösung auf die Mindestmenge gelber Substanz schließen kann, die mit dem Azid

reagiert hat, während bei der rein thermischen Zersetzung kein Stickstoff der gelben Substanz gasförmig entweicht.

Man braucht also nur den ($HNO_2 + HNO_3$)-Gehalt der kurz ozonisierten Azidlösungen nach Reduktion mit Arsenit und nach dem Erhitzen zu vergleichen. Es ist klar, daß der Verlust beim Kochen nicht größer sein kann, als dem Säuregehalt der Persäure entspricht, denn gewöhnliches Nitrit und Nitrat verschwinden beim Erhitzen mit Azid nicht. Dagegen kann der Verlust selbstverständlich geringer sein, indem nur ein Teil der Persäure mit Azid reagiert, der Rest sich aber in gewöhnlicher Weise thermisch zersetzt. Der Versuch zeigt, daß wesentlich mehr ($HNO_3 + HNO_2$) beim Kochen verschwindet, als überhaupt Salpetersäure nach Reduktion mit Arsenit vorhanden ist, so daß also die Möglichkeit einer Persalpetersäurestruktur verneint werden muß.

Diskussion der Formel der persalpetrigen Säure.

Als letzte Aufgabe bleibt nun noch die Aufstellung der Formel der persalpetrigen Säure übrig, d. h. also festzustellen, wieviel aktive Sauerstoffatome an ein Molekül salpetriger Säure gebunden sind. Die kurz ozonisierten Azidlösungen enthalten auf ein aktives Sauerstoffatom immer etwas mehr als ein Molekül Nitrit, so daß es nahe liegt, die Bindung von einem Sauerstoffatom an ein Molekül salpetrige Säure anzunehmen, der persalpetrigen Säure also die Formel O=N—O—OH zuzuerteilen. Wenn immer etwas mehr als ein Molekül Nitrit auf ein aktives Sauerstoffatom vorhanden ist, so liegt das selbstverständlich an der teilweisen Zersetzung der Substanz; der Überschuß an Nitrit über dies Verhältnis 1 : 1 hinaus ist von der Größenordnung der vorhandenen Nitratmengen.

Damit würde die persalpetrige Säure die Summenformel HNO_3 erhalten, also ein Isomeres der Salpetersäure darstellen. Diese Formel hat schon ihrer Einfachheit wegen besonders viel Wahrscheinlichkeit für sich, sie erklärt aber auch die an sich so merkwürdige Bildung aus Stickstoffwasserstoffsäure und Ozon am besten. Man braucht nur anzunehmen, daß sich primär ein Ozonid der Stickstoffwasserstoffsäure bildet:

$$HN_3 + O_3 = H{-}N\begin{array}{c}\diagup N \diagdown \\ | \quad O_3 \\ \diagdown N \diagup\end{array},$$

das sofort unter Stickstoffabspaltung zerfällt: $HN_3 \cdot O_3 = HNO_3 + N_2$.

Wenn nicht die gewöhnliche Salpetersäure entsteht, so ist das nur ein weiteres Beispiel für die allgemeine Regel, daß sich aus energiereichen Verbindungen nicht gleich die stabilste mögliche Verbindung bildet, sondern mit Vorliebe instabilere Zwischenverbindungen, sofern man die Bedingungen nur so wählt, daß die instabilere Verbindung überhaupt existenzfähig ist. Deshalb ist die persalpetrige Säure bei der Einwirkung von Ozon auf freie Stickstoffwasserstoffsäure nicht zu beobachten, da sie in saurer Lösung gar nicht beständig ist.

Es ist interessant, mit dieser Auffassung über das Zustandekommen der Reaktion zwischen Ozon und Azid die Beobachtungen von K. A. Hofmann[1]) über die Einwirkung von gewöhnlichem Sauerstoff auf festes Natriumazid bei erhöhter Temperatur zu vergleichen. Die Reaktion verläuft unter Bildung von Nitrit nach der Gleichung $NaN_3 + O_2 = NaNO_2 + N_2$ und wird von K. A. Hofmann als Reaktion des intermediär entstehenden Imids mit O_2 gedeutet:

$$HN_3 = NH + N_2;\ NH + O_2 = HNO_2.$$

Analog kann man sich die Reaktion zwischen Ozon und Azid als Anlagerung von Ozon an Imid vorstellen. Wenn diese Auffassung richtig ist, so wäre freilich eine der merkwürdigsten Reaktionen des Imids aufgefunden, indem das Anlagerungsprodukt von Ozon an Imid sich nicht in Salpetersäure, sondern in persalpetrige Säure umlagert.

Nach diesen Betrachtungen wird man sich fragen, ob nicht auch andere Verbindungen, die man wenigstens rein formal als Anlagerung von Imid an inaktive Reste auffassen kann, in alkalischer Lösung mit Ozon persalpetrige Säure liefern. Als solche Verbindungen kommen wesentlich in Frage Hydroxylamin ($NH + H_2O$), Hydrazin ($NH + NH_3$) und Monochloramin ($NH + HCl$). Hydrazin und Hydroxylamin geben in alkalischer Lösung mit Ozon keine Gelbfärbungen; die persalpetrige Säure kann in diesem Fall auch gar nicht erwartet werden, da sie durch die überschüssig vorliegenden starken Reduktionsmittel Hydrazin bzw. Hydroxylamin selbst bei intermediärer Bildung doch zerstört werden würde. Die Einwirkung von Ozon auf Monochloraminlösungen ist noch nicht geprüft worden.

Wenn so nichts gegen die einfachste Formel O=N—O—OH spricht, so ist sie andererseits nach dem bisher Gesagten nicht bewiesen, denn es ist klar, daß das in den ozonisierten Azidlösungen beobachtete Verhältnis $1\,HNO_2 : 1$ akt. O nur die maximale Menge

[1]) K. A. Hofmann, Ber. **59** (1926), 2574; **60** (1927), 1201.

salpetrige Säure darstellt, die mit einem aktiven Sauerstoffatom verbunden ist. Es könnte sein, daß bei der Einwirkung von Ozon auf Natriumazid sich sofort primär gewöhnliches Nitrit neben Pernitrit bildet, in welchem Falle die persalpetrige Säure dann mehr als ein Sauerstoffatom auf ein Molekül salpetrige Säure enthalten müßte.

Eine Entscheidung dieser Frage wäre möglich, wenn es gelänge, die salpetrige Säure aus dem Pernitrit neben gewöhnlichem Nitrit quantitativ zu bestimmen. Dazu kann man versuchsweise die Reaktion mit Azid heranziehen, wobei der Stickstoff des Pernitrits gasförmig entweicht, während das gewöhnliche Nitrit in der Lösung zurückbleibt. Nun ist aber diese Reaktion nicht quantitativ; es kann auch gar nicht ein quantitativer Verlauf erwartet werden, da die Reaktion mit Azid erst unter Bedingungen eintritt, wo auch der gewöhnliche Zerfall in Nitrit und gasförmigen Sauerstoff erfolgt.

Es wurden nun noch Ammoniak und eine Reihe von schwer oxydierbaren Ammoniakderivaten, wie Amidosulfosäure, Harnstoff, Urethan und Guanidin auf ihre Reaktion mit Pernitrit geprüft, da auch in diesen Fällen eine Reaktion des Stickstoffs der persalpetrigen Säure unter Bildung gasförmiger Produkte angenommen werden konnte. Aber alle diese Verbindungen verhielten sich wie Azid; in der Kälte trat keine Reaktion ein, sondern erst beim Erwärmen, so daß sie ebensowenig zur Entscheidung der Frage, wieviel salpetrige Säure in Form von Pernitrit vorliegt, herangezogen werden konnten.

Bei dieser Sachlage halten wir die Auffassung, daß es sich bei der durch Ozonisieren von Alkaliazidlösungen entstehenden gelben Substanz um ein Pernitrit handelt, für bewiesen, die spezielle Formel O=N—O—OH aber für sehr wahrscheinlich gemacht.

Da sich die persalpetrige Säure gegen Azid durchaus wie ein Derivat der salpetrigen Säure verhält, so liegt es nahe, daß auch gegen andere Substanzen der Charakter der salpetrigen Säure in Erscheinung tritt. Deshalb wurde versucht, in alkalischer Lösung ohne anzusäuern Azofarbstoffe zu erhalten, um zu einem eleganten qualitativen Nachweis für Pernitrit zu gelangen. Wenn man die gelben ozonisierten Azidlösungen mit Ammoniak und naphthionsaurem Natrium versetzt und erwärmt, so entsteht eine tiefe Rotfärbung, die der gewöhnlichen Reaktion auf salpetrige Säure täuschend ähnlich sieht. Ob es sich dabei aber um denselben Azofarbstoff handelt, ist fraglich, da z. B. durch reine Oxydation von naphthionsaurem Natrium mit Hypochlorit in alkalischer Lösung ebenfalls tiefe Rotfärbungen auftreten. Man kann immerhin die Reaktion als qualitativen Nachweis

für gewisse Zwecke verwerten, Wasserstoffsuperoxyd gibt z. B. dieselbe Reaktion nicht.

Es mag noch kurz betont werden, daß alle früher beschriebenen Reaktionen, bei denen von einer Oxydation des Nitrits durch den gelben Körper gesprochen wurde, nach Erkenntnis der Pernitritstruktur selbstverständlich auch so aufgefaßt werden können, daß sich die Oxydation auf die salpetrige Säure des eigenen Moleküls erstreckt, d. h. also, daß eine einfache Umlagerung in Nitrat stattfindet.

Nachdem so die persalpetrige Säure bei der merkwürdigen Reaktion zwischen Azid und Ozon aufgefunden wurde, wird man sich fragen, ob dieselbe Substanz sich nicht direkt bei der Einwirkung von Wassersuperoxyd auf salpetrige Säure bildet. Nun gibt es in der Literatur einige Arbeiten unter der Überschrift „Persalpetersäure", die sich mit der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und salpetriger Säure befassen. Diese Untersuchungen gingen aus von der Beobachtung Raschig's[1]), daß ein Gemisch aus Wasserstoffsuperoxyd und salpetriger Säure stärker oxydierende Wirkungen zeigt als die Einzelkomponenten. Über diese Reaktion und die vermeintliche Persalpetersäure soll in einer nächsten Arbeit berichtet werden.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die eingangs bei der Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure mit Permanganat erwähnten merkwürdigen Beobachtungen von Raschig vielleicht auf der intermediären Bildung von persalpetriger Säure beruhen. Vor allem würde sich dadurch leicht der immer beobachtete Sauerstoffgehalt des entwickelten Gases erklären, indem einfach die primär entstehende Persäure durch das überschüssige Permanganat unter Sauerstoffentwicklung oxydiert wird.

III. Beschreibung der Versuche und Analysenmethoden.

Zur Anwendung gelangten ~ m/1-Natriumazidlösungen, die unter Eiskühlung mit zu etwa 10% ozonisiertem Sauerstoff behandelt wurden. Es ist dabei im allgemeinen gleichgültig, ob man die Lösungen des gewöhnlichen technischen Azids (bezogen von Raschig, Ludwigshafen) nach Abfiltrieren von den unlöslichen Verunreinigungen benutzt, oder ob man reine umkristallisierte Produkte verwendet. Bei den Versuchen, wo es auf das Verhältnis zwischen Nitrit und aktivem Sauerstoff ankam, wurde immer umkristallisiertes Natrium-

[1]) Raschig, Z. angew. Chem. 17 (1904), 1419; Ber. 40 (1907), 4585.

azid angewandt, da das technische Azid schwach nitrithaltig ist. Der Ozonisator wurde bei den zum Teil 10 Stunden dauernden Ozonisierungen durch fließendes Wasser gekühlt, um eine Erwärmung und damit einen Rückgang des Prozentgehaltes an Ozon zu vermeiden.

Die Natriumazidlösung befand sich in einem mit Schliff versehenen waschflaschenartigen Gefäß von etwa 200 cm^3 Inhalt, durch welches der ozonisierte Sauerstoffstrom in einem Tempo geleitet wurde, so daß gerade die einzelnen Gasblasen noch zu erkennen waren. Die ~ m/1-Natriumazidlösungen wurden bei der Ozonisierung im Maximum etwa n/1 an aktivem Sauerstoff (n/1 soll hier und in Zukunft immer heißen: 1 cm^3 der Lösung entspricht einem cm^3 n/1-As_2O_3, d. h. also einem halben Sauerstoffatom; wenn ein Atom Sauerstoff gemeint ist, wird immer m/1-O geschrieben werden). Die durch Ozonisierung über das Farbmaximum hinaus erhaltenen azidfreien Lösungen waren immerhin noch n/3 bis n/4 an aktivem Sauerstoff.

Bevor wir zu den speziellen mit den ozonisierten Azidlösungen angestellten quantitativen Versuchen übergehen, seien einige analytische Bemerkungen eingeschaltet. Der aktive Sauerstoff wurde immer durch Reduktion mit überschüssigem Arsenit in alkalischer Lösung (vgl. Seite 242) und darauf folgender Rücktitration mit Jod unter Zusatz von reichlich Natriumbicarbonat bestimmt.

Besonderer Erläuterung bedürfen aber vor allem die Nitritbestimmungen, da von ihnen ganz wesentlich die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit abhängen. Wenn Nitrit nur neben Nitrat vorhanden ist, so ist die quantitative Analyse bekanntlich sehr leicht durch Oxydation mit überschüssigem Permanganat in saurer Lösung und jodometrische Rücktitration [Raschig.[1])] Im vorliegenden Fall kam es aber darauf an, Nitrit außer neben Nitrat auch neben Arsenit und Arseniat, Formaldehyd und Formiat und vor allem neben Azid zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde ein gasvolumetrisches Verfahren ausgearbeitet, das auf der Bestimmung des bei der Reaktion zwischen salpetriger Säure und Amidosulfosäure freiwerdenden Stickstoffs beruht:

$$HNO_2 + NH_2SO_3H = N_2 + H_2SO_4 + H_2O\,.$$

Diese Reaktion verläuft momentan und glatt schon in der Kälte

[1]) Raschig, Ber. 38 (1905), 3912.

[Raschig[1])] und ist der zu demselben Zweck ausgenützten Umsetzung der salpetrigen Säure mit Harnstoff[2]) vorzuziehen.

Den zur Gasentwicklung benutzten Apparat zeigt Fig. 1.

Man füllt die große, etwa 100 cm^3 fassende Kugel zunächst mit ausgekochtem Wasser und verdrängt dieses dann durch luftfreie Kohlensäure, die durch die Capillare links oben eingeleitet wird. Nach Füllen der Capillaren mit Wasser aus der oberen kleinen Kugel schließt man mit Hilfe eines kurzen engen Gummischlauches eine gewöhnliche mit Kalilauge 3:2 gefüllte Hempel'sche Gaspipette an und läßt nun (evtl. unter Drücken mit einem kleinen Gummihandgebläse) aus der Kugel rechts die mit überschüssigem amidosulfosaurem Natrium versetzte neutrale oder alkalische Nitritlösung in die große Kugel einfließen. Darauf wird mit Wasser nachgespült und weiter überschüssige verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Nach kurzem Schütteln des Apparates ist der gesamte Stickstoff in Freiheit gesetzt. Man treibt nun das Gas durch Wasser vollständig in die Pipette über, wo es durch kurzes Schütteln von der Kohlensäure befreit wird. Der vorhandene Stickstoff wird in eine mit Wasser gefüllte Gasbürette übergeführt und gemessen. Aus der Reaktionsgleichung ersieht man, daß einem Molekül N_2 ein Molekül HNO_2 entspricht.

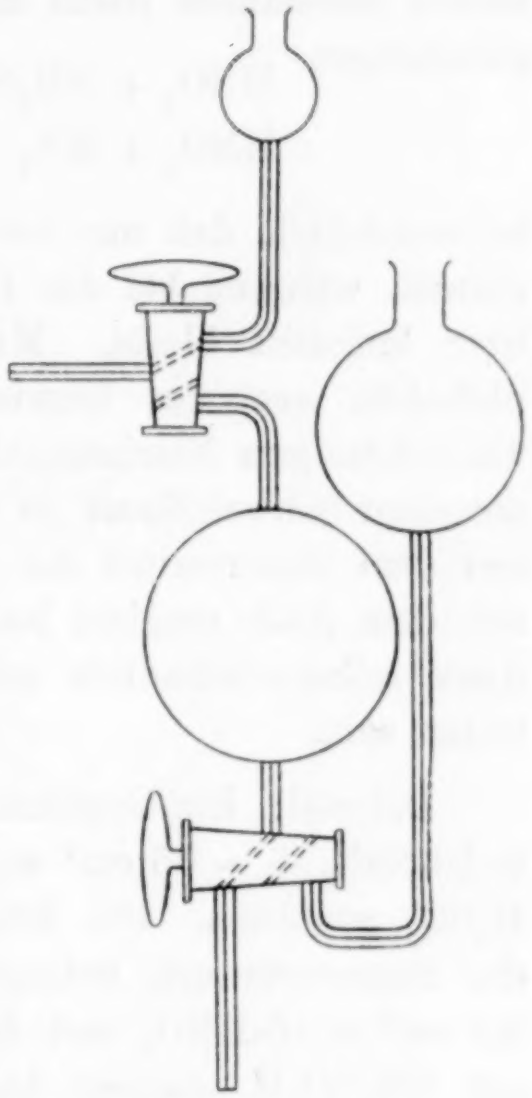


Fig. 1.

Dieses Verfahren liefert den theoretischen Wert, auch wenn außer Nitrat noch Arsenit, Arseniat, Formaldehyd und Formiat vorhanden sind. Dagegen bedarf es bei Gegenwart von Azid noch einer Erweiterung. Die Stickstoffwasserstoffsäure reagiert ähnlich wie die Amidosulfosäure praktisch momentan mit salpetriger Säure und es fragt sich zunächst, in welcher Menge sich die salpetrige Säure

[1]) Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien 1924, S. 230.

[2]) Longi, Gazz. chim. ital. **13** (1883), 469. — Vivier, Compt. rend. **106**, 138; Z. anal. Chem. **28** (1889), 350. — Frankland, J. Chem. Soc. London **53**, 364; Z. anal. Chem. **30** (1891), 713.

auf die beiden gleichzeitig vorhandenen Substanzen verteilt. Es wäre denkbar, daß die Reaktion mit Amidosulfosäure so viel schneller verläuft als diejenige mit Stickstoffwasserstoffsäure, daß man auch bei Gegenwart von Azid nach der eben geschilderten Methode richtige Werte erhält.

Nun kann man die Verteilung der salpetrigen Säure auf die beiden Substanzen leicht analytisch ermitteln. Aus den Reaktionsgleichungen

$$HNO_2 + NH_2SO_3H = N_2 + H_2SO_4 + H_2O,$$
$$HNO_2 + HN_3 = N_2 + N_2O + H_2O$$

ist ersichtlich, daß nur bei der Reaktion mit Azid ein Säureverlust eintritt, während bei der Reaktion mit Amidosulfosäure der Säuretiter konstant bleibt. Man braucht also nur ein gegen Phenophthalein neutrales Gemisch aus gemessenem Natriumnitrit und überschüssigem Natriumazid und amidosulfosaurem Natrium mit gemessener Schwefelsäure zu versetzen und zurückzutitrieren, um sofort aus dem Säureverlust die Menge salpetrige Säure zu erfahren, die mit dem Azid reagiert hat. Der Rest der salpetrigen Säure muß dann selbstverständlich mit der Amidosulfosäure in Reaktion getreten sein.

Beispiel: Ein Gemisch aus 10 cm³ 0,100 m-$NaNO_2$ + ~ 15 cm³ m/10-NaN_3 + ~ 15 cm³ m/10-NH_2SO_3Na wurde in 35 cm³ 0,100 n-H_2SO_4 gegossen. Die Rücktitration lieferte 28,8 cm³ n/10-NaOH, der Säureverbrauch beträgt also 6,2 cm³ n/10. Daraus folgt, daß 3,1 cm³ m/10-HNO_2 mit HN_3, der Rest, also 6,9 cm³ m/10-HNO_2 mit NH_2SO_3H reagiert haben. Man ersieht aus diesem Versuch, daß wohl die Reaktion der salpetrigen Säure mit Amidosulfosäure wesentlich schneller verläuft als die mit Stickstoffwasserstoffsäure, aber der Betrag der letzteren ist nicht annähernd zu vernachlässigen.

Nun lassen aber die Reaktionsgleichungen erkennen, daß bei beiden Reaktionen auf 1 Mol. salpetrige Säure 1 Mol. Stickstoff gebildet wird; im Falle der Reaktion mit Stickstoffwasserstoffsäure entsteht freilich daneben noch Stickoxydul. Daraus ergibt sich sofort, wie man auch neben Stickstoffwasserstoffsäure die Bestimmung der salpetrigen Säure erzwingen kann; man braucht nur das Stickoxydul mit flüssiger Luft auszufrieren und den vorhandenen Stickstoff abzupumpen.

Die hierfür angewandte einfache Vorrichtung ist in Fig. 2 skizziert.

Das U-Rohr wird zunächst mit der Töplerpumpe evakuiert, dann wird bei der Stellung des Dreiwegehahnes, wie sie die Figur zeigt, das Wasser aus der Capillaren gedrückt und nun durch Umstellung des Hahnes das Gas aus der Pipette in das U-Rohr übergeführt. Nach Ausfrieren des Stickoxyduls mit flüssiger Luft, wobei das U-Rohr bis über die capillaren Ansatzstellen in die flüssige Luft

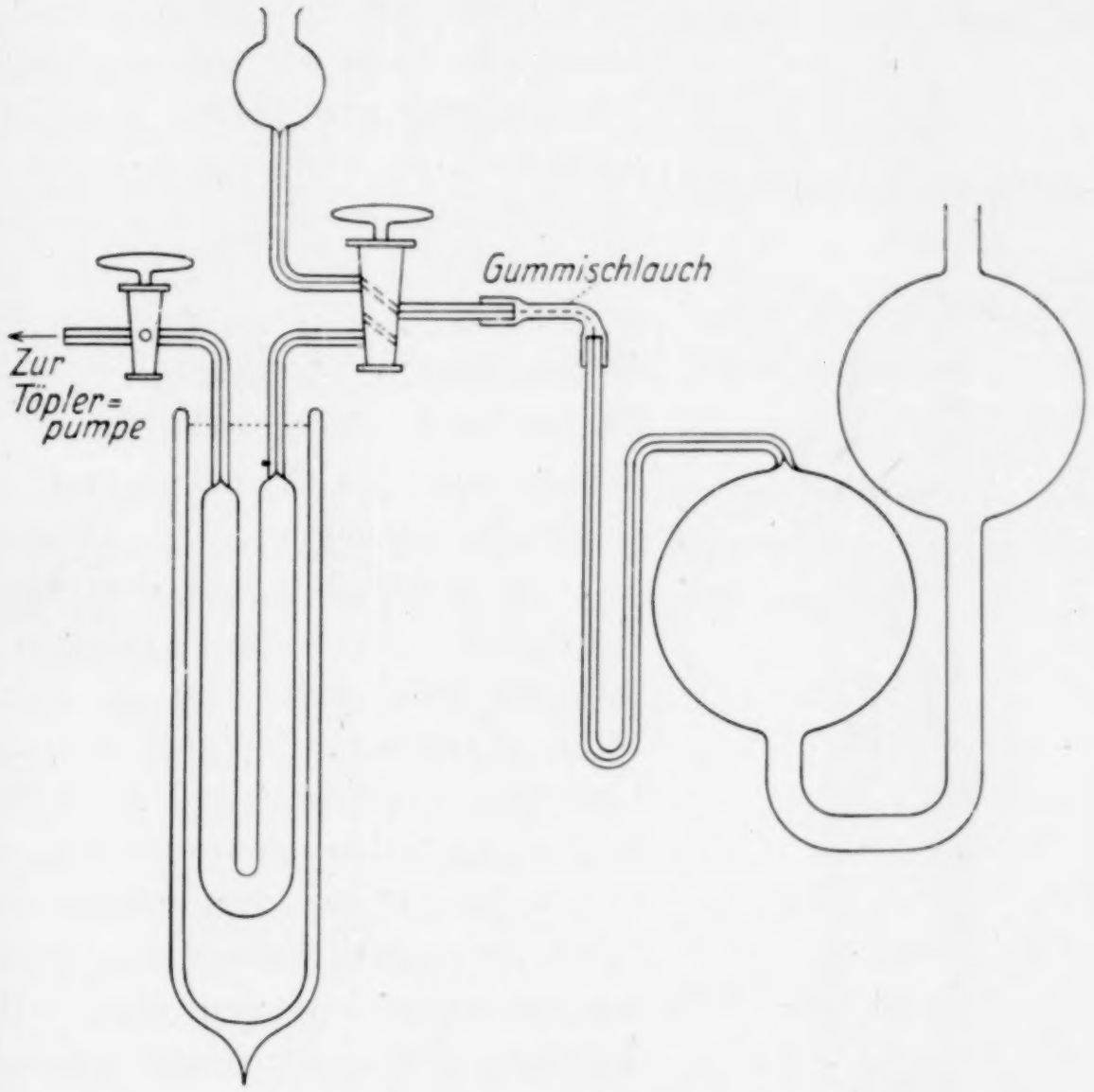


Fig. 2.

eintauchen soll, kann man den Stickstoff mit der Töplerpumpe abpumpen und in einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette messen. Kontrollversuche mit bekannten Nitritmengen zeigten, daß diese Methode neben Nitrat, Arsenit, Arseniat und Azid einwandfreie Werte liefert.

Nach diesen analytischen Ausführungen über die Bestimmung der salpetrigen Säure soll auf die einzelnen mit der gelben Substanz angestellten Reaktionen näher eingegangen werden.

B. Versuche mit azidfreien Lösungen.

1. Zersetzung durch Erhitzen.

Fig. 3 zeigt den benutzten Apparat. Die Kugel faßt etwa 50 cm³, das Volumen zwischen den beiden Hähnen wird besonders bestimmt. Durch den einen der beiden unteren capillaren Schenkel wird die gelbe Lösung in die Kugel gesaugt, bis sie das gesamte Volumen bis zum oberen Hahn füllt. Dann läßt man etwa 10 cm³ der Lösung in einen wie eine gewöhnliche Titrierbürette graduierten Meßzylinder ausfließen; die Differenz zwischen Gesamtvolumen der Kugel und ausgeflossener Lösung ergibt die Menge angewandter Lösung. Darauf wird mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und nach Füllen der oberen Capillaren mit Wasser aus der kleinen Kugel mit einer Gasbürette verbunden. Nun fängt man an, die Flüssigkeit mit dem kleinen Ringbrenner vorsichtig zu erhitzen und läßt das entwickelte Gas in die Bürette übertreten. Wenn sich kein Gas mehr entwickelt und die Flüssigkeit völlig farblos geworden ist, wird durch den zweiten der unteren capillaren Schenkel Wasser nachgesaugt, bis die Flüssigkeit den oberen Hahn berührt, dann der Hahn umgestellt und das noch in der Capillaren vorhandene Gas durch Wasser aus der kleinen Kugel in die Bürette übergeführt. Nach Lösen der Verbindung mit der Bürette kann man dann den Gefäßinhalt in einen Meßkolben ausfließen lassen und so mit derselben Probe gelber Lösung sowohl das entwickelte Gas als auch die zurückbleibende entfärbte Lösung analysieren. Das Gas wird in einer HEMPEL'schen Kupferpipette vollständig absorbiert, es erweist sich also als reiner Sauerstoff.

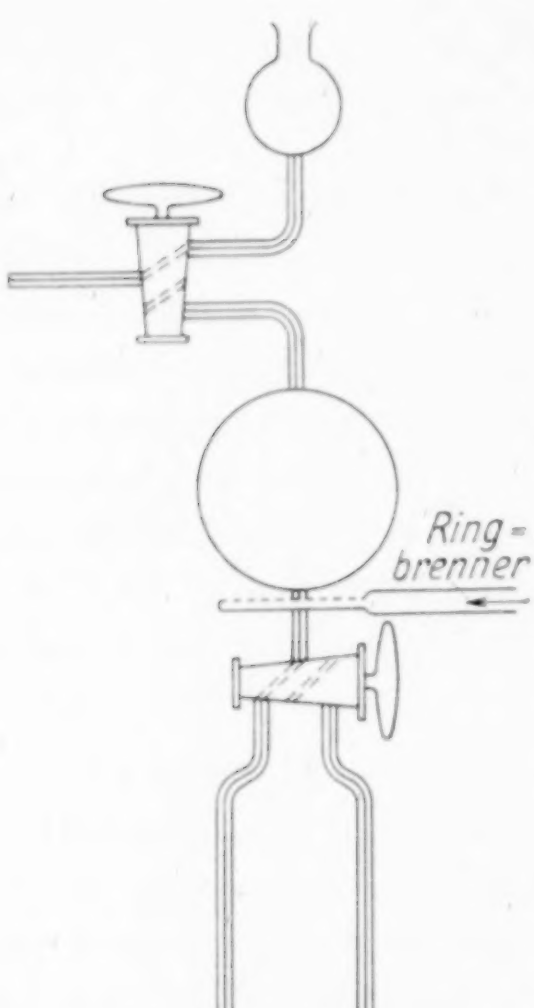


Fig. 3.

Es sei nun ein Beispiel für einen analysierten Versuch angegeben. Zum Vergleich wurde in einer anderen Probe derselben gelben Lösung der Arsenitverbrauch und der Nitritgehalt nach Reduktion mit Arsenit bestimmt. Die angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf 10 cm³ der ozonisierten Lösung.

Zersetzung durch Erhitzen { 10,9 cm³ m/10-O gasförmig; 25,9 „ m/10-HNO_2 im Rückstand.

Reduktion mit Arsenit { 23,6 cm³ n/10-As_2O_3 Verbrauch = 11,8 cm³ m/10-O; 26,4 „ m/10-HNO_2 nach Reduktion mit Arsenit.

Man erkennt, daß etwa 8% weniger Sauerstoff beim Erhitzen gasförmig entstanden ist, als der Arsenittiter anzeigt. Diesem Unterschied entsprechend müßte der Nitritgehalt nach dem Erhitzen kleiner sein:

Unterschied im Sauerstoffgehalt { 11,8 cm³ m/10-O (As_2O_3 Titer); 10,9 „ m/10-O (gasförmig beim Erhitzen)

Differenz 0,9 cm³ m/10-O.

Unterschied im HNO_2-Gehalt { 26,4 cm³ m/10-HNO_2 (nach Reduktion mit As_2O_3); 25,9 „ m/10-HNO_2 (nach Erhitzen)

Differenz 0,5 cm³ m/10-HNO_2.

Die Abweichung der beiden Differenzen voneinander ist außerhalb der analytischen Fehler, trotzdem ist die Übereinstimmung ausreichend, da kleine Nebenreaktionen nicht zu vermeiden sind.

Dieselbe gelbe Lösung wurde bei Zimmertemperatur 2 Tage lang stehen gelassen, wobei völlige Entfärbung eintrat und dann auf den Nitritgehalt analysiert: 10 cm³ enthielten 25,5 cm³ m/10-HNO_2, ein Wert, der fast mit demjenigen nach dem Erhitzen der Lösung übereinstimmt. Das bedeutet also, daß die langsame Zersetzung der ozonisierten Lösungen bei Zimmertemperatur ebenso verläuft wie die Zerstörung durch Kochen.

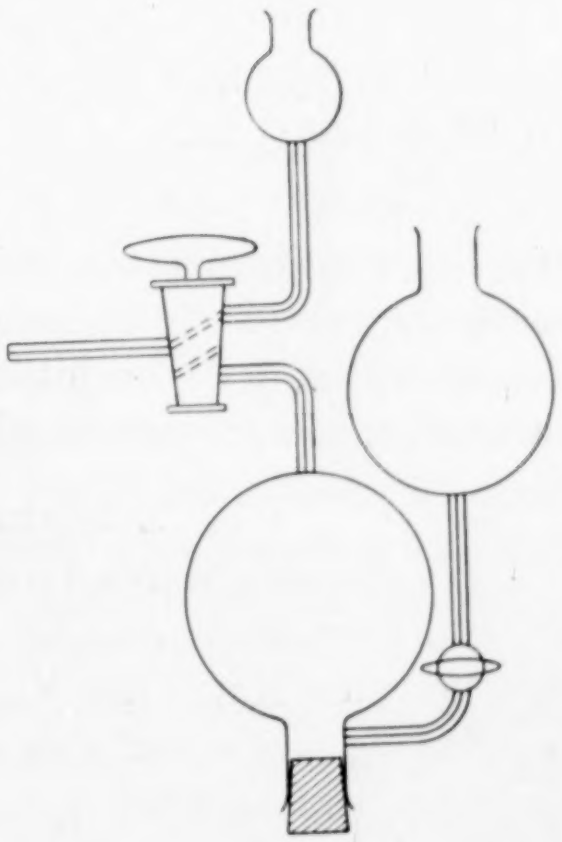


Fig. 4.

2. Katalytische Zersetzung durch Braunstein.

Der für diese Untersuchung angewandte Apparat ist in Fig. 4 abgebildet.

Man füllt durch den unteren weiten Ansatz gefällten Braunstein in die Kugel ein, verschließt mit einem gut passenden Gummistopfen und evakuiert mit der Ölpumpe. Dann wird aus der Kugel rechts eine abgemessene Menge der Lösung eingesaugt und so lange ge-

schüttelt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist und die Lösung nach Absetzen des Braunsteins völlig färblos erscheint. Das entwickelte Gas wird dann durch Nachsaugen von Wasser aus der Kugel rechts in die Gasbürette übergeführt; die Lösung spült man nach Öffnen des Gummistopfens durch ein Filter in einen Meßkolben. Das Gas erweist sich wieder als reiner Sauerstoff, da es in einer HEMPEL'schen Kupferpipette vollständig absorbiert wird.

Es folgt nun ein Beispiel für einen quantitativ durchgeführten Versuch. Zum Vergleich sind die zugehörigen Werte bei der Reduktion mit Arsenit herangezogen. Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf 10 cm³ ozonisierte Lösung.

Zersetzung durch Braunstein { 9,4 cm³ m/10-O gasförmig; 22,1 „ m/10-HNO_2.

Reduktion mit Arsenit { 21,0 cm³ n/10-As_2O_3 Verbrauch = 10,5 cm³ m/10-O; 23,4 „ m/10-HNO_2.

Bilanz für diese Resultate:

Unterschied im Sauerstoffgehalt { 10,5 cm³ m/10-O (As_2O_3 Titer); 9,4 „ m/10-O (gasförmig beim Zersetzen)

Differenz 1,1 cm³ m/10-O.

Unterschied im HNO_2-Gehalt { 23,4 cm³ m/10-HNO_2 nach Reduktion mit Arsenit; 22,1 „ m/10-HNO_2 nach Zersetzen mit Braunstein

Differenz 1,3 cm³ m/10-HNO_2.

Die Übereinstimmung der beiden Differenzen ist ausreichend. Der gasförmig entwickelte Sauerstoff bleibt auch hier um etwa denselben Betrag hinter dem Arsenittiter zurück, wie es bei der Zersetzung durch Erhitzen schon angegeben wurde.

3. Zersetzung durch Bicarbonat.

Die Reaktion wurde in dem zur gasvolumetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure dienenden Apparat (Fig. 1, S. 255) vorgenommen. Man füllt die Kugel mit Kohlensäure, läßt gesättigte Kaliumbicarbonatlösung und darauf eine abgemessene Menge ozonisierter Lösung einfließen und schüttelt um. Dabei tritt sofort Entfärbung unter sehr geringer Gasentwicklung ein. Das Gas wird in einer mit Kalilauge 3:2 gefüllten Gaspipette von der Kohlensäure befreit und auf Sauerstoff analysiert; die Lösung läßt man in einen Meßkolben ausfließen und bestimmt das Nitrit mit Permanganat. Zum Vergleich wurde ein Teil der ozonisierten Lösung mit Arsenit reduziert.

Beispiel für einen quantitativ durchgeführten Versuch. Die Zahlenwerte beziehen sich auf 10 cm^3 ozonisierter Lösung.

Zersetzen mit $KHCO_3$: 0,5 cm^3 m/10-O gasförmig; 17,4 „ m/10-HNO_2

Reduktion mit Arsenit: 29,0 cm^3 n/10-As_2O_3 Verbrauch = 14,5 cm^3 m/10-O; 30,6 „ m/10-HNO_2.

Es entsteht nur verschwindend wenig Sauerstoff in Gasform beim Zerfall in neutraler Lösung; der aktive Sauerstoff der Substanz muß also in Form von mehr Nitrat bzw. weniger Nitrit in der durch Bicarbonat zersetzten Lösung vorhanden sein:

Unterschied im O-Gehalt: 14,5 cm^3 m/10-O (As_2O_3 Titer); 0,5 „ m/10-O (gasförmig mit Bicarbonat)

Diff. 14,0 cm^3 m/10-O.

Unterschied im HNO_2-Gehalt: 30,6 cm^3 m/10-HNO_2 (nach Reduktion mit Arsenit); 17,4 „ m/10-HNO_2 (nach Zersetzen mit Bicarbonat)

Diff. 13,2 cm^3 m/10-HNO_2.

Die Übereinstimmung der beiden Differenzen ist ausreichend.

4. Reduktion mit Formaldehyd.

Die Formaldehydlösung wurde hergestellt durch Erhitzen von Trioxymethylen und Einleiten der Dämpfe in Wasser. Die Einstellung erfolgte jodometrisch nach Romijn[1]) durch Oxydation mit überschüssiger alkalischer Jodlösung und Rücktitration nach dem Ansäuern mit Thiosulfat. Für die quantitative Untersuchung der Reaktion zwischen Formaldehyd und dem gelben Körper mußte zunächst eine Methode gefunden werden, den überschüssig zugesetzten Formaldehyd zurückzutitrieren. Diese Rücktitration kann man im vorliegenden Fall aber nicht nach der eleganten Methode von Romijn ausführen, da wegen des vorhandenen Nitrits nicht angesäuert werden darf.

Deshalb wurde versucht, die Oxydation des überschüssigen Formaldehyds mit Hypobromit durchzuführen, das ausreichend titerbeständig ist und direkt in alkalischer Lösung mit Arsenit zurückgemessen werden kann. Kontrollversuche mit eingestellten Formaldehyd- und Hypobromitlösungen zeigten, daß auch in diesem Fall eine quantitative Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure stattfindet, wenn man die Einwirkungsdauer nicht zu kurz

[1]) Romijn, Z. anal. Chem. **36** (1897), 18.

wählt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich von der Alkalikonzentration abhängt, so bestimmt man die notwendige Zeit am besten durch besondere Versuche mit reinen Lösungen unter den gerade vorliegenden Bedingungen.

Mit Hilfe dieser neuen Bestimmungsmethode kann man nun leicht die quantitative Untersuchung der Reaktion zwischen Formaldehyd und dem gelben Körper vornehmen. Man füllt in zwei Messkolben je dieselbe Menge gelber Lösung unter Zusatz von freiem Alkali ein, versetzt die Lösungen mit überschüssigem gemessenem Formaldehyd bzw. Arsenit und bestimmt dann in einem Teil der Lösungen den Verbrauch an Reduktionsmittel, in einem zweiten Teil den Gehalt an Nitrit. Als Beispiel sei das Ergebnis folgenden Versuches angeführt; die Zahlen beziehen sich wieder auf 10 cm^3 ozonisierte Lösung.

Reduktion mit Formaldehyd { 7,0 cm^3 n/10-HCOH Verbrauch = 3,5 cm^3 m/10-O
15,0 „ m/10-HNO_2.

Reduktion mit Arsenit { 13,9 „ n/10-As_2O_3 Verbrauch = 6,95 cm^3 m/10-O
18,0 „ m/10-HNO_2.

Man sieht, daß der Formaldehydverbrauch sehr genau nur gleich der Hälfte des Arsenitverbrauches ist und das nach Reduktion mit Formaldehyd wesentlich weniger Nitrit vorhanden ist als nach Reduktion mit Arsenit. Quantitativ vermag aber der Mindergehalt an Nitrit den Minderverbrauch an Formaldehyd nicht zu erklären: der Unterschied zwischen Arsenit- und Formaldehydtiter beträgt

3,45 cm^3 m/10-O,

der Unterschied im Nitritgehalt aber nur 3,0 cm^3 m/10-HNO_2. Diese Differenz ist, wie schon im allgemeinen Teil ausgeführt wurde, auf Konto der bei Formaldehydzusatz immer beobachteten geringen Gasentwicklung zu buchen. Aus diesen Analysen folgt, daß das entwickelte Gas aus Sauerstoff bestehen muß.

Bei den vorigen Betrachtungen wurde angenommen, daß der Formaldehyd durch den gelben Körper ebenso wie durch andere Oxydationsmittel zu Ameisensäure aufoxydiert wird. Daß tatsächlich eine Oxydation zur Formiatstufe vorliegt, kann man leicht beweisen, wenn man das Ergebnis benutzt, da so nur halb so viel Formaldehyd zur Reduktion der gelben Lösung verbraucht wird wie Arsenit.

Man bestimmt in einer Probe der gelben Lösung den Arsenittiter und setzt dann zu einer anderen Probe genau die theoretische

(d. h. also die halbe) Menge Formaldehyd hinzu. Die Lösung ist dann vollständig reduziert, enthält aber noch keinen Überschuß an Formaldehyhd. Wenn Formiat enstanden ist, so muß man bei der nachträglichen Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung genau so viel Permanganat verbrauchen wie vorher Formaldehyd angewandt worden ist, da zur Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure ein Sauerstoffatom, zur Oxydation der Ameisensäure zu Kohlensäure ebenfalls ein Sauerstoffatom erforderlich ist.

Beispiel: Eine bestimmte Menge gelber Lösung verbrauchte 25,6 cm^3 n/10-As_2O_3, zu derselben Menge gelber Lösung wurden zugesetzt 12,8 cm^3 n/10-HCOH. Diese Lösung verbrauchte bei der Oxydation mit Permanganat 12,7 cm^3 n/10-$KMnO_4$. Damit ist also bewiesen, daß die Formiatstufe bei der Oxydation des Formaldehyds durch den gelben Körper erreicht wird.

5. Oxydation durch Permanganat.

Die Reaktion wurde in demselben Apparat durchgeführt, der zur gasvolumetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure angegeben worden ist (Fig. 1, S. 255). Die große Kugel wird mit CO_2 gefüllt und dann so viel Natronlauge eingesaugt, daß die gesamte Kohlensäure absorbiert wird, und noch reichlich Natronlauge im Überschuß vorhanden ist. Dann läßt man gemessenes Permanganat einfließen und endlich eine bestimmte Menge ozonisierter Azidlösung. Dabei tritt unter Grünfärbung sofort lebhafte Gasentwicklung ein, die man unter häufigem Umschütteln zu Ende führt. Man verwendet etwas mehr als die dreifache theoretisch zur Oxydation des gelben Körpers erforderliche Permanganatmenge, da von der gesamten Oxydationswirkung des alkalischen Permanganats (ausgedrückt durch den Übergang $Mn^{VII} \longrightarrow Mn^{IV}$) nur der Übergang in die Manganatstufe ($Mn^{VII} \longrightarrow Mn^{VI}$) schnell und ohne Braunsteinabscheidung wirksam ist.

Nach beendeter Reaktion wird das entwickelte Gas durch Nachfließenlassen von Wasser aus der Kugel verdrängt; die vollständige Absorption in der Kupferpipette zeigt an, daß es sich um reinen Sauerstoff handelt. Die Lösung läßt man in einen Meßkolben ausfließen und bestimmt in einem Teil durch Titration mit Arsenit in der Hitze den alkalischen Permanganatverbrauch, ein zweiter Teil wird zur Nitritbestimmung angesäuert (event. unter Zusatz von weiterem Permanganat) und der Permanganatüberschuß jodometrisch zurückgemessen.

Zum Vergleich wurde ein Teil derselben ozonisierten Lösung mit Arsenit reduziert, ein anderer Teil durch Erhitzen zersetzt. Es folgt ein Beispiel für einen quantitativ durchgeführten Versuch, die Daten beziehen sich auf 10 cm^3 ozonisierte Lösung:

Oxydation durch Permanganat	15,1 cm^3	m/10-O gasförmig
	16,2 „	n/10-Permanganatverbrauch alkalisch
	57,2 „	n/10-$KMnO_4$ Verbrauch alkalisch + sauer
Differenz	41,0 cm^3	n/10 = 20,5 cm^3/10-HNO_2

Reduktion mit Arsenit	17,4 cm^3	n/10-As_2O_3 Verbrauch = 8,7 cm^3 m/10-O
	20,6 „	m/10-HNO_2.

Zersetzen durch Erhitzen	7,6 cm^3	m/10-O gasförmig
	19,9 „	m/10-HNO_2.

Man sieht, daß sich bei der Oxydation mit Permanganat recht genau doppelt so viel gasförmiger Sauerstoff bildet, als beim Erhitzen entsteht. Damit stimmt der Permanganatverbrauch aber nur ungefähr überein. Daß das Permanganat wirklich zur Oxydation eines Wasserstoffsuperoxyd-Derivates und nicht etwa zur Oxydation der salpetrigen Säure des gelben Körpers verwandt worden ist, erkennt man aus dem kaum veränderten Nitritgehalt nach der Oxydation mit Permanganat.

Eine genaue bilanzmäßige Übereinstimmung der Permanganatanalysen erzielen zu wollen, ist unangebracht, da eine große Zahl von quantitativen Messungen zeigte, daß immer Schwankungen zwischen Permanganat- und Arsenittiter auftreten. Wahrscheinlich ist ein teilweiser Zerfall des Pernitrits unter NO- oder NO_2-Entwicklung dafür verantwortlich zu machen.

6. Einwirkung von Hypochlorit.

Die Untersuchung wurde in folgender Weise ausgeführt: In zwei Meßkolben wurden je ~ 10 cm^3 2 n-Natronlauge und 20 cm^3 ozonisierte Lösung eingefüllt. Dazu kam in dem einen Fall 25 cm^3 0,196 n-NaClO, im anderen 25 cm^3 Wasser. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde überschüssiges Arsenit zugesetzt und der Überschuß an Arsenit mit Jod in bicarbonathaltiger Lösung zurücktitriert. Ergebnis:

Die hypochlorithaltige Lösung verbrauchte	87,8 cm^3	n/10-As_2O_3,
die Lösung ohne Zusatz von Hypochlorit	38,2 „	n/10-As_2O_3.
Differenz	49,6 cm^3	n/10-As_2O_3.

Die Differenz stimmt mit dem Titer der angewandten Hypochloritlösung 49,0 cm^3 n/10 innerhalb der analytischen Fehlergrenzen überein als Zeichen dafür, daß keine Einwirkung des Hypochlorits auf den gelben Körper stattfindet.

B. Versuche mit azidhaltigen Lösungen.

(Grenzfall kurzer Ozonisierung.)

Durch diese Versuche sollte festgestellt werden, ob der aktive Sauerstoff der gelben Substanz an salpetrige oder an Salpetersäure gebunden ist. Dazu kam es darauf an, nach Reduktion mit Arsenit das vorhandene Nitrit und Nitrat neben dem großen Überschuß von Azid zu bestimmen und mit der aus dem Arsenitverbrauch hervorgehenden Menge von aktivem Sauerstoff zu vergleichen. Wie die Nitritanalysen in diesem Falle ausgeführt wurden, ist schon zusammenhängend am Anfang des experimentellen Teils dieser Arbeit geschildert worden, dagegen muß an dieser Stelle noch kurz auf die Nitratbestimmung eingegangen werden.

Zur Nitratanalyse in den mit Arsenit reduzierten Lösungen versetzt man zunächst mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei wird die vorhandene salpetrige Säure durch die in großem Überschuß vorliegende Stickstoffwasserstoffsäure momentan zerstört. Nun erhitzt man und läßt die Lösung etwa 1 Minute lang kräftig kochen. Dabei verdampft die Hauptmenge der Stickstoffwasserstoffsäure, ohne daß bei diesem kurzen Kochen in der sowieso nur sehr wenig Salpetersäure enthaltenden Lösung ein Verlust an Salpetersäure zu befürchten wäre. Dann wird zu der noch warmen Lösung Cerisulfat bis zur deutlichen Gelbfärbung zugesetzt, wodurch der Rest der Stickstoffwasserstoffsäure unter Stickstoffentwicklung zerstört wird. In der so behandelten Lösung kann man dann nach Versetzen mit Alkali in bekannter Weise die Salpetersäure mit Devarda'scher Legierung zu Ammoniak reduzieren und das Ammoniak in titrierter Salzsäure auffangen. Kontrollbestimmungen zeigten, daß man in dieser Form bei der Nitratbestimmung neben Nitrit, Arsenit, Arseniat und großen Mengen an Azid einwandfreie Resultate erhält.

Die Ergebnisse bei der Analyse der kurze Zeit ozonisierten Azidlösungen seien an einem Beispiel gezeigt. Es wurde ein Teil der Lösung mit Arsenit reduziert, ein zweiter Teil erhitzt und in der Lösung Nitrit und Nitrat bestimmt. Die Zahlen beziehen sich auf 10 cm^3 ozonisierte Azidlösung.

Reduktion mit Arsenit	18,8 cm³ n/10-As_2O_3	Verbrauch = 9,4 cm³ m/10-O
	10,4 „ m/10-HNO_2	
	1,6 „ m/10-HNO_3.	
Zersetzung durch Erhitzen	5,8 cm³ m/10-HNO_2	
	3,1 „ m/10-HNO_3.	

Die Summe von Nitrit und Nitrat nach Reduktion mit Arsenit ist 12,0 cm³ m/10, dieselbe Summe nach Zersetzung durch Erhitzen 8,9 cm³ m/10, die Differenz beträgt 3,1 cm³ m/10. Man sieht also, daß 3,1 cm³ m/10-Säure beim Erhitzen verschwunden sind, während nach Reduktion mit Arsenit insgesamt nur 1,6 cm³ m/10-HNO_3 vorliegen, so daß deshalb die Möglichkeit einer Persalpetersäurestruktur mit sehr hohem Sauerstoffgehalt auszuschließen ist.

Ein Teil der Mittel, die für diese Arbeit erforderlich waren, wurde uns in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bewilligt.

Jena, *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Dezember 1928.

Kernzahlen bei der Kristallisation aus Gelen.

Von P. A. Thiessen und E. Triebel.

Mit 6 Figuren im Text.

Von McBain und M. E. Laing[1]) war beobachtet worden, daß gelegentlich beim Abkühlen von verdünnten Lösungen von Na-Oleat in Wasser [0,2 und 0,4 n[2])] in den klaren Lösungen weiße, opake kugelige Kerne auftreten. Diese Erscheinung ist, wie eine nähere Untersuchung ergab, indes nicht auf diese Konzentration beschränkt. Durch geeignete Vorbehandlung der Lösungen lassen sich willkürlich derartige Kerne auch bei anderen Konzentrationen erzeugen, z. B. bei Lösungen mit 12%, 14%, 16% und 18% (entsprechend 0,43 n-, 0,46 n-, 0,56 n- und 0,6 n-Lösungen).

Die opaken Kerne liegen eingebettet in einer hochviskosen, glasklaren Substanz (vgl. Fig. 1) und erinnern auffallend an die Kristallisationskerne, die Tammann bei der Kristallisation aus unterkühlten monomeren Schmelzen, z. B. von Betol, beschrieb.[3])

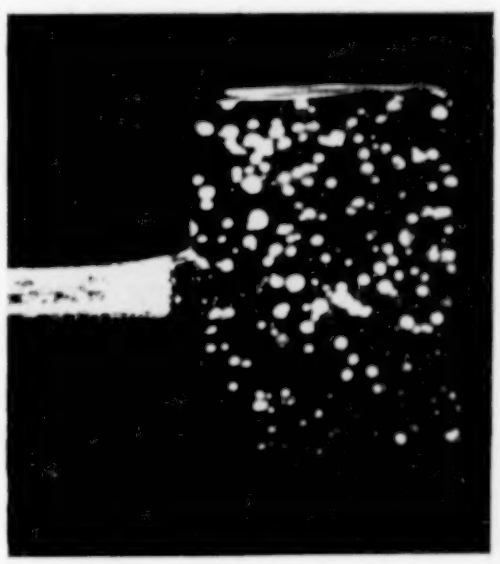


Fig. 1.

Es liegt nahe, zu untersuchen, ob die von Tammann dabei gefundene charakteristische Beziehung zwischen der Kernzahl und der Tiefe der Unterkühlung auch für die hier vorliegenden Na-Oleat-Lösungen gilt. Die Analogie in der äußeren Erscheinung wird unterstützt durch die Erfahrung, daß die fettsauren Salze tatsächlich imstande sind, zu kristallisieren.[4])

[1]) McBain u. M. E. Laing, Journ. Chem. Soc. **1920**, 117.

[2]) Entsprechend 6% und 12% Na-Oleat.

[3]) Tammann, Z. phys. Chem. **25** (1898), 442 u. „Kristallisieren und Schmelzen" Leipzig 1903, S. 148 f. vgl. insbesondere dort die Abb. 51 auf S. 150.

[4]) Becker u. Janke, Z. phys. Chem. **99** (1921), 266; S. H. Piper, Proc. Phys. Soc. (London) **35** (1923), 269; vgl. auch Zsigmondy, Kolloidchemie 5. Aufl. II., S. 173.

Die Untersuchung der Abhängigkeit der Kernzahlen wurde in prinzipiell gleicher Weise durchgeführt, wie von TAMMANN bei den monomeren Schmelzen. Die Lösungen wurden unterkühlt und die entstandenen Kerne bei etwas höheren Temperaturen entwickelt. Untersucht wurde außer der Beziehung zwischen Tiefe der Unterkühlung und Kernzahlen auch deren Zusammenhang mit der Dauer der Unterkühlung (also die Geschwindigkeit der Kernbildung), mit der Konzentration[1]) und mit der thermischen Vorbehandlung der Lösungen.

Herstellung der Na-Oleat-Lösungen.

Die zur Herstellung der Präparate benützten Ölsäuren zeigten die Jodzahlen 92 statt theor. 90 und Neutralisationszahlen gegen NaOH zwischen 13,90 und 14,15 statt (theor. 14,17). Zur Gewinnung der Lösungen wurde zu einer gewogenen Menge Ölsäure nach Ermittlung der Neutralisationszahl genau die berechnete Menge einer CO_2-freien Natronlauge gegeben. Die Mischung wurde unter Abschluß von Kohlensäure im Wasserbade erhitzt, bis eine klare, äußerlich homogene Lösung entstand. Diese wurde auf die gewünschte Konzentration mit CO_2-freiem Wasser verdünnt. Die benutzten Gefäße bestanden aus Jenaer Geräteglas mit hoher Alkaliresistenz. Die fertigen Präparate enthielten rund 13%, 14%, 16% und 18% Na-Oleat, entsprechend 0,43 n-, 0,46 n-, 0,53 n- und 0,6 n-Lösungen. Alle Lösungen wurden in völlig gleicher Weise vorbehandelt, da die Vorgeschichte der Präparate bei den Seifen von erheblichem Einfluß auf das Verhalten bei den weiteren Versuchen ist.

Erzeugung der Kristallisationskerne.

Die Kerne ließen sich stets in folgender Weise erhalten: Das Gefäß, das die betreffende Seifenlösung enthielt, wurde zunächst einige Zeit auf eine höhere Temperatur, etwa 50° C gebracht, danach einige Zeit bei einer Zwischentemperatur[2]), (etwa Zimmertemperatur) stehen gelassen, zuletzt in ein Kältebad von $-2°$ bis

[1]) Die Beziehung zwischen Konzentration und Kernzahl hat bei monomeren Schmelzen kein einfaches Analogon.

[2]) Es wurde also nicht sofort von der hohen Temperatur auf die tiefe abgekühlt. Diese Maßregel erwies sich als notwendig, da beim direkten Abschrecken häufig, wenn auch nicht immer, die Kerne sich vorwiegend an der Gefäßwand bildeten. Das stört die gleichmäßige Verteilung der Kerne über das ganze Volumen des Präparates, und macht ein quantitatives Auswerten der Versuche in solchen Fällen unmöglich.

+ 3° (je nach den Bedingungen der einzelnen Versuche) eingestellt. Nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Tiefe der Unterkühlung, entstanden dann die Kerne.

Wesentlich für das Auftreten von Kernen scheint demnach eine ziemlich schnelle und genügend tiefe Abkühlung der Na-Oleat-Lösungen zu sein.

Kerne treten nicht auf, wenn die Präparate nach dem Abkühlen von 50° auf Zimmertemperatur längere Zeit (ein oder mehrere Tage) auf dieser verbleiben. Eine langsam durchgeführte geringe Abkühlung, etwa auf 10—12° genügt dann, um allmählich viele feine, lange Fäden in der sonst klaren Seife entstehen zu lassen.[1])

Bei rascher Unterkühlung wurden also offenbar Bedingungen geschaffen, die eine geringe lineare Kristallisationsgeschwindigkeit und relativ hohe spontane Keimbildung bewirken (Bildung von „Kernen"). Bei langsamem Abkühlen auf weniger tiefe Temperaturen ist offenbar die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit groß im Verhältnis zur spontanen Keimbildung (Entstehung von Fäden). Im großen ganzen ähneln also schon in dieser Beziehung die Na-Oleat-Gele stark den Schmelzen, bei denen die Tiefe der Unterkühlung und die Geschwindigkeit der Abkühlung im Prinzip die Kristallisation in analoger Weise beeinflussen, wie in den hier dargestellten Fällen.

Die Kerne sind weiße, nahezu kugelförmige Gebilde mit etwas buckliger Oberfläche. Beläßt man das Präparat längere Zeit auf der tiefen Temperatur, bei der die Kernbildung begann, so beobachtet man, daß sich im Laufe der Zeit immer mehr Kerne bilden, während die bereits vorhandenen langsam größer werden. Während dieses Wachstums behalten die Kerne ihre Kugelform bei. Die immer größer und zahlreicher werdenden Kugeln stoßen schließlich aneinander und platten sich an den Berührungsstellen ab, während sie an den freien Flächen weiter wachsen können, bis sie auf eine andere Kugel stoßen, und sich nun auch an dieser Seite abplatten. Läßt man ein Präparat auf diese Weise ganz zuwachsen und betrachtet dann die Oberfläche dieses opaken Gels, so erscheint diese dem bloßen Auge nicht homogen, sondern man sieht sie durchzogen

[1]) Vgl. auch die Versuche von Zsigmondy u. Bachmann, Koll.-Ztschr. **11**, (1912), 145 und von Mc Bain, Darke u. Salmon, Proc. Roy. Soc. A. **98** (1921), 395. Vgl. auch Zsigmondy, Kolloidchemie V. Aufl. Bd. II, Kap. 158.

von feinen Linien, die ein feines Netzwerk mit polygonalen Maschen bilden (Kristallitengrenzen), das einem völlig entglasten Glase äußerlich überraschend gleichsieht.

Läßt man aber ein opakes Seifengel so zustandekommen, daß man an Stelle der Kerne auf die oben angegebene Weise Fäden in großer Zahl entstehen läßt, so erscheint die Oberfläche einer solchen zugewachsenen Gallerte dem bloßen Auge homogen, ohne Struktur.

Nimmt man ein Präparat, in dem sich Kerne gebildet haben, aus dem Kältebad heraus, und bringt es auf eine höhere Temperatur, z. B. 12°, die aber noch unterhalb des Schmelzpunktes der Fäden liegt, so erfolgt das weitere Wachstum der Kerne anders, als beim Verbleiben im Kältebad. Die bei tiefer Temperatur entstandene Kugel (etwa 2 mm im Durchmesser) wächst nicht als äußerlich massives Gebilde weiter, sondern aus der Oberfläche wachsen weiße Strahlen nach allen Richtungen hervor (Fig. 2). Man bekommt ein Gebilde, das etwa einem „Morgenstern“ ähnelt. Die Nadeln der einzelnen Kugeln werden immer länger und verfilzen sich dann gegenseitig. Bringt man ein Präparat, in dem solche „stachelige“ Kugeln enthalten sind, auf Zimmertemperatur (18° C), so schmilzt das System ganz allmählich auf. Die Viskosität der klaren Seifenlösung wird geringer. Man sieht, wie die dichteren Stachelkugeln langsam zu Boden sinken. Dann schmelzen sie allmählich. Und zwar läßt sich beobachten, wie zunächst der massiv erscheinende Kern der „Morgensterne“ zu schwinden scheint, während der Strahlenkranz noch länger bestehen bleibt.

Fig. 2.

Für die wäßrigen Seifenlösungen ist charakteristisch das Gleichgewicht zwischen den Seifenmizellen kolloider Dimensionen mit den molekular zerteilten Fettsäureionen, Alkaliionen und den Produkten der Hydrolyse. Die Lage dieses Gleichgewichtes hängt ab von der Konzentration und Temperatur der jeweils vorliegenden Systeme und stellt sich bei höheren Temperaturen relativ schnell, bei niederen Temperaturen sehr langsam ein.[1])

Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, muß man sehr darauf achten, die Vorbehandlung der Präparate für die einzelnen Versuche

[1]) Vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie V. Aufl. Bd. II, S. 169 f.

gleichartig zu gestalten. Insbesondere müssen Temperaturen und Zeiten für die einzelnen Abschnitte der Versuche in den zu vergleichenden Fällen genau innegehalten werden.

I. Geschwindigkeit der Keimbildung.

An einer Lösung mit 12,6% Na-Oleat wurde zunächst die Abhängigkeit der Kernzahl von der Dauer einer bestimmten Unterkühlung bestimmt. Die Lösung wurde dazu in ein Reagenzglas aus Jenaer Geräteglas gebracht und zum Abschluß gegen die Kohlensäure der Luft mit reinem Paraffinöl überschichtet. Das Glas hatte zwei Marken, die eine etwa 1 cm, die andere etwa 4 cm über dem Boden des Gefäßes. Die Oberfläche der Lösung stand etwa 1 cm über der oberen Marke. Ausgezählt wurden nur die Kerne innerhalb des von den Marken begrenzten Volumens (etwa 9 cm^3).

Zur Bestimmung der Kernzahl wurde von dem erstarrten, nach dem Abkühlen vollkommen zugewachsenen Präparate ausgegangen. Das opake Gel wurde 10 Minuten in ein Wasserbad von 50° eingebracht und schmolz dabei zu einem klaren Sol. Dieses wurde 40 Minuten lang in ein Bad von 10° gebracht, wo es gallertig-viskos wurde, und dann in ein Kältebad von $-1°$ (Vers. 1) bzw. $-2°$ (Vers. 2) gestellt.

In den Kältebädern verblieb das glasklare Präparat eine bestimmte gemessene Zeitlang; nach deren Ablauf wurde es für 10 Minuten auf Zimmertemperatur gebracht. Die bei der tiefen Temperatur entstandenen, bei $+10°$ entwickelten Kerne wurden dann innerhalb des durch die Marken abgegrenzten Volumens ausgezählt.

Das Präparat wurde darauf für $1\,^1/_2$ Stunden in Eiswasser gesteckt, wo es völlig zum opaken Gel erstarrte. Dann wurde es darauf bei 50° wieder aufgeschmolzen, und ein neuer Versuch begann in der geschilderten Weise, wobei von Fall zu Fall die Dauer des Verweilens bei der tiefen Temperatur geändert wurde.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in dem Diagramm Fig. 3 dargestellt, das die Geschwindigkeit der Kernbildung in einem 0,43 n-Na-Oleat-Hydrogel bei $-1°$ und $-2°$ darstellt.[1])

Wie das Diagramm zeigt, verläuft die Geschwindigkeit der Kernbildung innerhalb der angewandten Unterkühlungszeiten linear. Über längere Zeiten als 16 Minuten bei Abkühlung auf $-2°$ und 26 Minuten bei Abkühlung auf $-1°$ ließen sich die Kernzahlen nicht beobachten, da bei längerer Dauer der Abkühlung die Zahl der ent-

[1]) Auf der Abszisse ist die Dauer der Unterkühlung in Minuten aufgetragen.

standenen Keime zu groß für die Auszählung wurde. Ob die Geschwindigkeitskurve der Kernbildung bei den vorliegenden Versuchen auch bei längerer Dauer der Abkühlung weiter linear verläuft, ist nicht sicher. Denn einerseits ist damit zu rechnen, daß durch die Substanzmenge, die zur Bildung der Keime benötigt wird, eine Verarmung der Lösung eintritt, die zur allmählichen Verringerung der Keimbildung führt. Andererseits fand nach Voraussage von TAMMANN, P. OTHMER [1]) ein stärker als lineares Steigen der Kernzahl mit der Dauer der Unterkühlung bei Stoffen mit anomaler Entropieänderung beim Schmelzen (hierher gehören die Fettsäuren und ihre Ester, soweit deren Entropieänderungen beim Schmelzen bekannt sind).

2. Abhängigkeit der Kernzahl von der Tiefe der Unterkühlung.

Die Bestimmung der Kernzahl bei verschiedenen Abkühlungstemperaturen erfolgte in anologer Weise, wie bei der Bestimmung der Geschwindigkeit der Kernbildung. Das Präparat wurde für 36 Minuten in Kältebädern von $+2^0$; $+1^0$; $\pm 0^0$ gebracht, die entstandenen Kerne 10 Minuten lang bei Zimmertemperatur entwickelt und dann innerhalb eines durch Marken begrenzten Volumes ausgezählt.

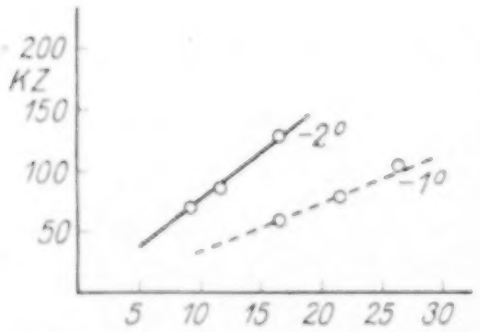


Fig. 3. Dauer der Unterkühlung.

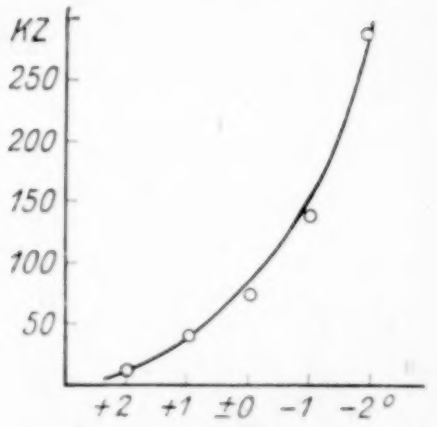


Fig. 4. Unterkühlung.

Wenn sehr viele Keime in dem Zählvolumen entstanden sind, wird die Auszählung unsicher oder gar unmöglich. Bei den Versuchen bei -1^0 und -2^0 C, wo sehr viele Keime nach 36 Minuten gebildet waren, verfuhren wir deshalb so, daß wir das Präparat nicht die vollen 36 Minuten lang ins Kältebad stellten, sondern dreimal kürzere Zeiten abkühlten, z. B. bei -2^0 je 9,11, 16 Minuten lang. Mit Hilfe der drei so erhaltenen Werte, die in beiden Fällen annähernd auf einer Geraden lagen (Fig. 3), extrapolierten wir graphisch auf die Keimzahl, die einer Zeitdauer von 36 Minuten entsprechen würde. Es ist deshalb möglich, daß die Werte der Kernzahlen für -1^0 und -2^0 etwas zu hoch oder zu tief liegen. Die Ergebnisse der Versuche sind graphisch dargestellt in dem Diagramm Fig. 4.

[1]) P. OTHMER, Z. anorg. Chem **91** (1915), 234.

Es wurde festzustellen versucht, ob die Kernzahl bei wesentlich tieferen Temperaturen wieder zurückginge (wie bei den monomeren Schmelzen). Dazu sollte die Kernzahl bei -6^0 bestimmt werden. Aber schon nach kurzer Zeit war das Präparat mit einer unzählbaren Menge von Kernen erfüllt. Das Maximum der Kernzahl-Unterkühlungskurve liegt also hier noch tiefer als -6^0. Bei noch tieferen Temperaturen friert schließlich das Lösungsmittel ein.

Nach Vollendung der Versuche bei -1^0 C und -2^0 C wurde jedesmal ein Kontrollversuch bei $+1^0$ C ausgeführt, der zeigte, daß die Kernzahl bei dieser Temperatur praktisch unverändert geblieben war. Eine innerhalb der Versuchsfehler gleichbleibende Kernzahl bei Wiederholung dieser Versuche nach Unterkühlungen auf andere Temperaturen beweist aber, daß die allgemeinen Voraussetzungen der Versuchsreihe unverändert geblieben sind.

3. Abhängigkeit der Kernzahl von der Konzentration der Gele.

In binären Systemen muß man mit einem Einfluß der Konzentration auf die spontane Keimbildung rechnen. Bei monomeren Schmelzen gibt es für eine derartige Abhängigkeit kein unmittelbares Analogon.[1]) Um über den Einfluß der Konzentration Aufschluß zu gewinnen, wurden in Na-Oleat-Hydrogelen (mit 13%, 14%, 16% und 18% Na-Oleat) die Kernzahlen bei ein und derselben Abkühlungstemperatur gemessen.

Um vergleichbare Verhältnisse zu haben, wurden aus einer Anzahl von Reagenzröhrchen 4 Exemplare gleicher Weite ausgewählt, deren Wände die gleiche Wärmedurchlässigkeit besaßen. Um geeignete Gefäße zu finden, füllte man einen größeren Vorrat von Gläsern gleicher Weite und möglichst gleicher Wandstärke mit gleichen Mengen destillierten Wassers und brachte diese Röhrchen zunächst auf eine Temperatur von 50^0. Dann brachte man alle Röhrchen unter gleichen Bedingungen in ein Wasserbad von 0^0 und beobachtete die Geschwindigkeit der Abkühlung. 4 Röhrchen, deren Inhalt praktisch die gleichen Abkühlungs-Geschwindigkeiten zeigten, wurden für die folgenden Versuche verwandt.

An Stelle des zeitraubenden Zuwachsens der Präparate (Versuchsreihe 1 und 2) trat hier folgendes Verfahren: Das Präparat kam zunächst 1 Stunde[2]) lang auf eine hohe Temperatur ($+80^0$) (Ver-

[1]) Allerdings kann die Konzentration einer bestimmten Molekülart in einer Schmelze die spontane Kleinbildung beeinflussen; vgl. P. Othmer, l. c.

[2]) Es ist durchaus notwendig, das Gel bei der hohen Temperatur genügend lange zu belassen, wenn man vergleichbare Resultate erzielen will. Denn das

flüssigung), dann 20 Minuten auf eine Zwischentemperatur (Gelbildung) (+ 10°), darauf 40 Minuten in das Kältebad (Keimbildung) (0°), dann wieder 10 Minuten auf eine Zwischentemperatur (Entwicklung der Keime), worauf es gegen Ende dieser 10 Minuten ausgezählt wurde. Nun ließen wir das Präparat nicht einfrieren, sondern brachten es, unmittelbar nach dem Auszählen sofort für 1 Stunde in das 80°. Bad zurück, womit der nächste Versuch begann.

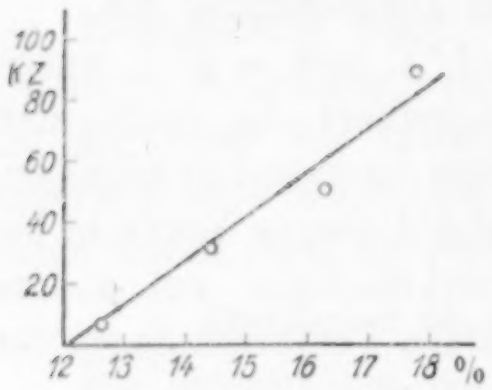


Fig. 5. Konzentration.

Mit dem Gel jeder einzelnen Konzentration wurden je drei Versuche gemacht, aus denen das Mittel genommen wurde. Die Ergebnisse sind dargestellt in dem Diagramm Fig. 5. Die Kernzahl ist hier im großen Ganzen proportional der Konzentration (Abszisse).

4. Einfluß der Vorbehandlung auf die Kernzahl.

Die zerteilte Substanz in Hydrosolen und Hydrogelen der Alkalisalze der höheren Fettsäuren ist selbst bei gleicher Gesamtkonzentration ihrer Art und Struktur nach verschieden, je nach den äußeren Bedingungen. Bei niederen Temperaturen nimmt die Zahl und Größe der kolloiden Mizellen zu, bei höheren Temperaturen steigt der kristalloide Anteil auf Kosten der Mizellen. Da also verschiedene Teilchenarten in wäßrigen Seifenzerteilungen vorhanden sein können, ist es durchaus möglich, daß die eine oder die andere Teilchenart bevorzugt imstande sei, Kristallisationskerne zu bilden. Bei monomeren Schmelzen ließ sich feststellen, daß der Gehalt einer Schmelze an einer bestimmten Molekülart die Kernzahl beeinflußte. Othmer[1]) war auf Grund von Untersuchungen über die Kernzahlen im Piperonal (einer monomeren Schmelze) zu dem Schluß gekommen, daß „anisotrope Moleküle“ in der Schmelze der spontanen Keimbildung förderlich seien.

Die Mizellen der Seifenlösungen sind anisodimensionale Partikeln[2]) und können, wie bereits erwähnt, je nach den äußeren

die Kernzahl bei der folgenden tiefen Abkühlung maßgebend beeinflussende Gleichgewicht (vgl. dazu Abschnitt 4) zwischen den verschiedenen Bestandteilen (kolloide Mizellen verschiedener Größe und kristalloide Ionen) des Systems stellt sich nur langsam ein.

[1]) P. Othmer, Z. anorg. Chem. **91** (1915), 234.

[2]) Dies ergeben u. a. Untersuchungen der Strömungsdoppelbrechung an Na-Oleat-Hydrosolen von Thiessen und Triebel (noch nicht veröffentlicht).

Bedingungen in verschiedener Zahl und Größe in wäßrigen Seifenzerteilungen vorhanden sein. Eine Untersuchung der Abhängigkeit der Kernzahlen von der Menge der vorhandenen kolloiden Mizellen könnte also Aufschluß über den Einfluß dieser Teilchenart auf die spontane Keimbildung geben.

Um den mizellaren Anteil in wäßrigen Seifenzerteilungen zu variieren, kann man die Temperaturabhängigkeit des Zerteilungszustandes benutzen. Beläßt man die angewandten Hydrosole längere Zeit bei höheren Temperaturen, so stellen sich in ihnen die jener Temperatur entsprechenden Gleichgewichte zwischen dem mizellaren Anteil und einem feinen zerteilten Anteil ein. Jener wird, wie erwähnt, um so geringer, je höher die Temperatur des Systems ist. Haben sich einmal diese Gleichgewichte eingestellt, so folgen sie bei relativ rascher Abkühlung zunächst nur wenig den Temperaturänderungen. Denn bei niederen Temperaturen sind die Geschwindigkeiten, mit denen sich die Gleichgewichte einstellen, bei wäßrigen Seifenzerteilungen ziemlich gering.[1]) Man setzt also Na-Oleat-Lösungen bestimmter Konzentration verschieden hohen Temperaturen aus und kühlt von diesen rasch auf eine bestimmte mittlere Temperatur ab. Dann bestimmt man unmittelbar darauf in der angegebenen Weise (vgl. Abschnitt 1) die Kernzahlen. Man darf in diesem Falle damit rechnen, daß die Systeme, in denen sich die Kerne bilden, um so mehr und um so größere Mizellen enthalten, je niedriger die Temperatur der Vorbehandlung war. Versuche über die Abhängigkeit der Kernzahlen von der thermischen Vorbehandlung zweier wäßriger Na-Oleat-Lösungen (mit 12,6% und 14,4% Na-Oleat) ergaben, daß bei sonst gleichartigen äußeren Bedingungen die Zahl der Kerne zunimmt mit fallender Temperatur der voraufgegangenen Erhitzung. Die höher konzentrierten Präparate zeigen auch unter diesen Verhältnissen eine relativ höhere Kernzahl (vgl. Fig. 6). Je größer also der Mizellaranteil in diesen Systemen ist, desto höher ist die Kernzahl. Man darf aus diesen Erfahrungen schließen, daß hier die Mizellen, also in diesem Falle anisotrope Partikeln, bevorzugt die spontane Kristallisation bewirken.

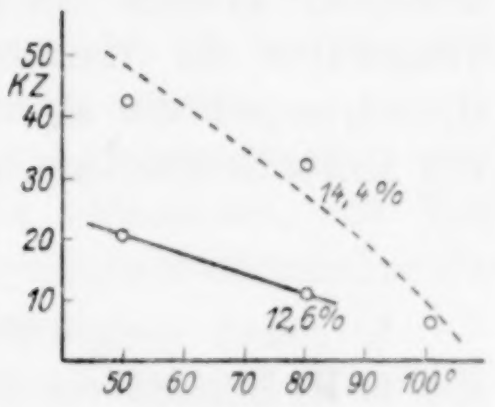


Fig. 6.
Temperatur vor der Abkühlung.

[1]) Vgl. E. Kratz, Z. d. Dtsch. Öl- und Fettind. 44 (1924), 49.

Zu diskutieren wäre an dieser Stelle noch die Möglichkeit, daß die in jedem Falle vorhandene, wenn auch sehr geringe Menge hydrolytisch abgespaltener freier Olsäure für die Kernbildung maßgebend sein könnte.

Die abgeschiedenen Ölsäureteilchen würden dann als Keimzentren wirken. Nun nimmt die Hydrolyse mit steigender Temperatur zu. Die Temperatur der vorangegangenen Erhitzung dürfte, wenn sich das Hydrolysengleichgewicht bei der danach folgenden Abkühlung auf eine für alle Präparate gleiche Temperatur sehr rasch auf den jeweiligen Endwert einstellte, überhaupt keine Rolle spielen. Bei sehr langsamer Einstellung des Hydrolysengleichgewichtes bei der Abkühlung dagegen müßte gerade der umgekehrte Effekt, wie der beobachtete eintreten, nämlich ein Anwachsen der Kernzahl mit steigender Temperatur der vorangegangenen Erhitzung. Demnach kommen Hydrolysenprodukte als wesentliche Ursachen der spontanen Bildung von Kristallisationskernen hier nicht in Betracht.

Zusammenfassung.

1. Durch geeignete Leitung des Abkühlungsvorganges lassen sich in Hydrogelen von Na-Oleat bei verschiedenen Konzentrationen auszählbare Kristallisationskerne erzeugen. Die Kernzahl dieser relativ verdünnten binären Systeme (0,43 n bis 0,6 n) hängt von der Tiefe und Dauer der Unterkühlung in analoger Weise ab, wie bei monomeren Schmelzen.

2. Die Kernzahl in den genannten Systemen steigt mit zunehmender Konzentration.

3. Die kolloiden Mizellen der Na-Oleat-Lösungen sind bevorzugt imstande zur Bildung von Kristallisationskernen.

Göttingen, *Institut für anorganische Chemie der Universität, Januar 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Januar 1929.

Entropie und Verdampfungswärme.

Von W. Herz.

Nachdem ich in zwei Abhandlungen[1]) nachgewiesen habe, daß bei festen Elementen und Salzen zwischen den Entropien bei 25° und den Schwingungszahlen Beziehungen vorhanden sind, interessierte mich die Frage, ob zwischen diesen Entropien und energetischen Werten im flüssigen Zustande ebenfalls einfache Zusammenhänge angebbar sind. Ich wählte in dieser Beziehung zunächst die Verdampfungswärmen pro Gramm beim normalen Siedepunkte und bin dabei tatsächlich zu gewissen Ergebnissen gelangt.

Die in den nachfolgenden Tabellen unter S stehenden Entropien sind meinen genannten früheren Arbeiten entnommen; die Verdampfungswärmen L stammen aus den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel.

Ich beginne mit den metallischen und metallähnlichen Elementen:

	L	S	$\sqrt[3]{L}$	$S\cdot\sqrt[3]{L}$		L	S	$\sqrt[3]{L}$	$S\cdot\sqrt[3]{L}$
Na	1131	8,41	10,42	87,6	Si	1568	8,99	11,62	104,5
—					Sn	623	13,30	8,53	113,4
Cu	1111	11,44	10,35	118,4	Pb	220	14,96	6,04	90,4
Ag	517	13,01	8,03	104,4	—				
Au	396	14,81	7,34	108,7	As	448	11,92	7,65	91,2
—					Bi	205	14,98	5,90	88,4
Mg	1271	8,57	10,83	92,8	—				
Ca	826	10,06	9,38	94,4	Fe	2024	11,05	12,65	139,8
Sr	371	12,39	7,19	89,1	Pd	947	12,98	9,82	127,5
Ba	236	13,73	6,18	84,9	Ir	932	14,75	9,77	144,1
—					Pt	651	14,78	8,67	128,9
Zn	436	11,53	7,58	87,4	—				
Cd	240	13,13	6,21	81,5	S	472	9,40	7,79	73,2
Hg	68,7	14,86	4,10	60,9	Se	271	12,09	6,47	78,2
—					Te	208	13,54	5,92	80,2
Al	1780	8,88	12,12	107,6					
Tl	187	14,92	5,72	85,3					
—									

Innerhalb jeder Gruppe des periodischen Systems finden wir, daß mit steigender Ordnungszahl die Verdampfungswärmen fallen und die Entropien steigen. Das Sinken der Verdampfungswärmen ist aber sehr viel stärker als die Vermehrung der Entropiewerte,

[1]) W. Herz, Z. anorg. u. allg. Chem. **175** (1928), 245; **177** (1928), 116.

und zwar zeigt sich, daß etwa die dritten Wurzeln aus den Verdampfungswärmen sich ebenso stark vermindern als die Entropien wachsen. In jeder Gruppe sind also die Produkte $\sqrt[3]{L}\cdot S$ annähernd konstant. Darüber hinaus kann man sagen, daß überhaupt bei allen aufgeführten Elementen die Werte von $\sqrt[3]{L}\cdot S$ keine sehr großen Unterschiede aufweisen, besonders wenn man vom Quecksilber absieht, bei dem die Temperatur von 25° C im Verhältnis zu den anderen Elementen sicher keine vergleichbare „übereinstimmende" Temperatur darstellt.

Dieselbe Regelmäßigkeit findet sich auch bei Salzen wieder, wobei allerdings zu bemerken ist, daß das zu benutzende Tatsachenmaterial nicht allzu ergiebig ist, weil es sich ausschließlich auf analog gebaute Haloide bezieht.

	L	S	$\sqrt[3]{L}$	$S\cdot\sqrt[3]{L}$		L	S	$S\cdot\sqrt[3]{L}$
LiF	2124	12,67	12,85	162,8	LiBr	410	16,95	125,9
NaF	1348	16,25	11,05	179,5	NaBr	375	20,53	148,0
KF	721	17,83	8,97	159,9	KBr	321	22,11	151,5
RbT	383	20,16	7,26	146,4	RbBr	224	24,44	148,4
CsF	229	21,47	6,12	131,4	CsBr	173	25,75	143,4
—					—			
LiCl	887	14,53	9,57	139,1	LiJ	299	18,33	122,6
NaCl	759	18,11	9,12	165,2	NaJ	260	21,91	139,8
KCl	543	19,69	8,16	160,7	KJ	224	23,49	142,6
RbCl	312	22,02	6,78	149,3	RbJ	174	25,82	144,1
CsCl	222	23,33	6,06	141,4	CsJ	141	27,13	141,1
—					—			

	L	S	$\sqrt[3]{L}$	$S\cdot\sqrt[3]{L}$		L	S	$\sqrt[3]{L}$	$S\cdot\sqrt[3]{L}$
AgCl	309	22,71	6,76	153,5	PbF_2	161	30,64	5,44	166,7
—					$PbCl_2$	103	34,36	4,69	161,1
TlF	113	22,76	4,84	110,0	$PbBr_2$	76,8	39,20	4,25	166,6
TlCl	105	24,62	4,72	116,2	—				
TlBr	88,5	27,04	4,46	120,6	Cu_2Cl_2	97,2	44,28	4,60	194,5
TlJ	76,0	28,42	4,24	120,5	Cu_2Br_2	66,5	47,12	4,05	190,8
—					Cu_2J_2	50,5	49,88	3,70	184,6
$SiCl_4$	37,3	47,49	3,34	159,6	—				
$SnCl_4$	30,6	52,10	3,13	163,1					
—									

Deutlich zeigen diese Zahlen sowohl innerhalb jeder Gruppe des periodischen Systems — und zwar gleichgültig ob wir nach Kationen oder Anionen ordnen — als auch im ganzen, daß sich die Produkte $S\cdot\sqrt[3]{L}$ um einen Mittelwert gruppieren.

Breslau, *Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den 7. Jan. 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Januar 1929.

Ein einfaches Verfahren zur Abkürzung der Belichtungszeiten bei photographischen Aufnahmen, speziell bei Röntgenaufnahmen.

Von Fritz Ebert.

Gelegentlich der röntgenographischen Untersuchungen von Präparaten bei hohen Temperaturen, die in einer Spezial-Debye-Scherrer-Kamera an ZrO_2 und anderen hochschmelzenden Oxyden unternommen wurden, konnte die Beobachtung gemacht werden, daß die Filme gegenüber den gleichen Belichtungszeiten am gewöhnlichen Präparat bei Zimmertemperatur fast überbelichtet erschienen. Andererseits konnte beobachtet werden, daß gelegentlich einer vermeintlichen Fehlaufnahme, bei der nach etwa $^1/_4$ Stunde ein Durchbrennen des Heizkörpers des ZrO_2-Präparates erfolgte, trotzdem eine normal belichtete Aufnahme erhalten werden konnte. Die Filme befanden sich in einer wassergekühlten Kassette, die jedoch durch die Wärmeabstrahlung des Präparates eine mäßige Temperaturzunahme aufwiesen.

Dieser überraschende Befund legte nun nahe, die gewöhnlichen Debye- und sonstigen Kameras mit heizbaren Kassetten[1]) auszurüsten, die eine mäßige Temperaturerhöhung des Films auf etwa 40° C gestatten konnten. Auf Grund der somit erfolgten Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit des photographischen Prozesses konnte tatsächlich eine Ersparnis von 50—70% an Belichtungszeit gegenüber den sonstigen normalen Belichtungszeiten gewonnen werden.

Die Temperaturgrenze von etwa 40° C ist dadurch gegeben, daß eine Reduktion der AgBr-Schicht des Films durch die Gelatine, sowie eine merkliche Schleierung zu vermeiden sind.

Diese einfache Methode der Abkürzung der Belichtungszeit durch Anwendung heizbarer Film- bzw. Plattenhalter ist überall dort am Platze, wo eine Ersparnis an Belichtungszeit gewisse Vorteile bietet.

---

[1]) D.R.G.M. a.

Bei medizinisch-diagnostischen Aufnahmen bedeutet eine Ersparnis an Belichtungszeit eine nicht zu unterschätzende Schonung des Patienten. Bei Spektralaufnahmen jeder Art, sowie auch solchen Aufnahmen, bei denen eine Veränderung des Objekts zu befürchten ist, erübrigt es sich, auf die Vorteile des oben beschriebenen Verfahrens besonders hinzuweisen.

Breslau, *Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Dezember 1928.